CONSEIL PERMANENT INTERNATIONAL POUR
L'EXPLORATION DE LA MER

RAPPORTS

ET

PROCÈS-VERBAUX DES RÉUNIONS

VOLUME LXVII

REPORTS OF THE PROCEEDINGS OF A SPECIAL HYDROGRAPHIC MEETING

HELD ON MAY 27TH 1930 IN COPENHAGEN

EN COMMISSION CHEZ
ANDR. FRED. HØST & FILS
COPENHAGUE

Prix: Kr. 4.00.

Décembre 1930

COPENHAGUE — IMPRIMERIE BIANCO LUNO A/S

CONTENTS

A. CURRENT MEASUREMENTS:— Pag.

I. Reports ... 7

1. H. P. Douglas. Current Measurements in the Strait of Gibraltar made in H. M. S. "Goldfinch" in 1905 ... 7

2. Alfredo Ramalho. Quelques aspects des phénomènes de mélange d'eaux méditerranéennes et atlantiques dans le Golfe de Gibraltar [1] ... 15

3. D. J. Matthews. The Change of the thermal Conditions during a tidal Period at two Positions in the English Channel between Lands End and Ushant ... 15

II. Discussion ... 15

1. Rafael de Buen.

a) Observations à la Communication de l'Admiral H. P. Douglas ... 15

b) Observations à la Communication du Dr. Alfredo Ramalho ... 16

2. A. Defant ... 16

B. MIXING PHENOMENA IN THE SEA:—

I. Reports ... 19

1. J. P. Jacobsen. The Mixing of Water-Masses in the Sea ... 19

2. Die Turbulenz der Meeresströmungen ... 31

a) A. Defant. Wesen und Arten der Turbulenz ... 31

b) A. Defant und G. Wüst. Die Mischung von Wasserkörpern im System $S = f(t)$ 40

English Summary ... 46

II. Discussion ... 47

1. Rolf Witting ... 47

2. E. van Everdingen. The deep-sea expedition of the "Willebrord Snellius" ... 47

3. A. Defant ... 48

C. CARBONIC ACID AND p_H:—

Reports ... 51

1. Kurt Buch. Die Kohlensäurefaktoren des Meerwassers I ... 51

— — — — II ... 74

English Summary to parts I and II ... 83

Literaturverzeichnis ... 86

2. R. Kändler. Beiträge zur Kenntnis über die Beziehungen zwischen Wasserstoffionen-Konzentration, freier Kohlensäure und Alkalinität im Meerwasser ... 89

3. B. Schulz. Die Alkalinität des Oberflächenwassers der Nordsee und des Nordatlantik ... 91

D. J. Giral et O. Gomez Ibanez. Détermination des Composé Azotés dans l'Eau de Mer. (Travail présenté à la Commission Hydrographique en Mai 1930) ... 93

[1]) Both communications are printed at full length in the Rapport Atlantique for 1929.

A.

CURRENT MEASUREMENTS

I. REPORTS

1. Current Measurements in the Strait of Gibraltar made in H. M. S. "Goldfinch" in 1905.

By

Rear-Admiral **H. P. Douglas**, C. B., C. M. G.,
Hydrographer of the British Navy.

In 1927 Professor RAFAEL DE BUEN[1]) published a paper on the currents in the Strait of Gibraltar founded on his own and other observations of temperature and salinity, in which he advanced the theory that there was no outflow on the bottom from the Mediterranean to the Atlantic. This outflow had long been an article of faith among oceanographers, and Professor DE BUEN's paper caused considerable surprise; in particular it called forth a general discussion of the question from Professor GERHARD SCHOTT[2]), who interpreted the same observations in such a way as to arrive at conclusions diametrically opposed to those of Professor DE BUEN.

The deep water of the Mediterranean is cut off from that of the Atlantic Ocean by two rises or barriers, both of which lie to the westward of the narrows, so that from this point of view the Strait is part of the Mediterranean. The first barrier (Fig. 1) lies in approximately 5°45′ West longitude and extends from the Cabezos shoal to Point Al Boassa in an arc which is slightly convex westwards. The maximum depth on it is 175 fathoms (320 metres). The second barrier lies about 12 miles further westward; it runs from Cape Spartel across "The Ridge" to Cape Trafalgar, with a maximum depth of about 200 fathoms (366 metres). Between these two barriers is a depression of about 250 fathoms, sinking in places to 350 fathoms (640 metres) or more. Dr. SCHOTT in his paper mentions a possible third barrier further westward still, in about 6°10′ West longitude, but there is a considerable area here in the latitude of Cape Spartel which has not been sounded and its existence must be considered doubtful.

Dr. SCHOTT has drawn longitudinal sections for temperature and salinity through the Strait for three periods — the end of winter, summer and the end of summer — and points out that only observations on the western slope of the western barrier are

[1]) Cons. Perm. pour l'Exploration de la Mer: Rapp. et Proc. Verb. XLIV pp. 60—91, (1927).
[2]) Cons. Perm. pour l'Exploration de la Mer: Journal Vol. III, p. 139 et seq. (1928).

decisive as to the existence of an under-current to the Atlantic. Water of a salinity 38 ‰ or more, which may be considered as pure Mediterranean water, is found on the western slope of the Capes Spartel—Trafalgar barrier at all times of the year, and there is good reason to believe that water of 37 ‰ or more, a mixture of Mediterranean and Atlantic waters, occurs as far west as 6°40′ or 6°50′ West longitude, outside the doubtful barrier, at the end of winter and during the summer, but not at the end of summer;

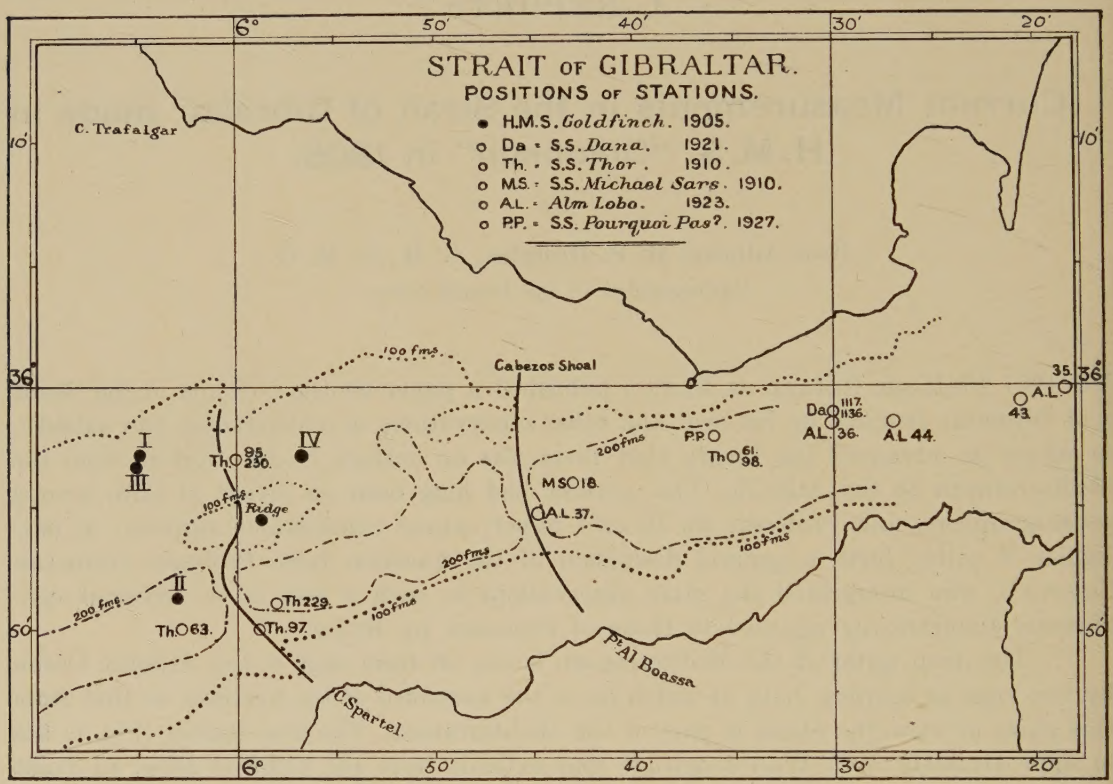


Fig. 1.

the salinities actually obtained were 36.92 ‰ and 36.94 ‰, but the observations were not made at the deepest spot. According to these figures the strongest outflow occurs at the end of winter and the weakest at the end of summer. Dr. SCHOTT compares this weakening of the flow to a river drying up, but gives a warning against pushing the simile too far. For instance in 1921 "Dana" at station 1136, 35°59′ N. lat., 5°30′ W. long., $5^1/_2$ miles 101° from Tarifa (see Fig. 1), in October, which may be considered as being in the "end of summer period", found a strong westerly drift from 225 metres (123 fathoms) to the bottom in 300 metres (164 fathoms), in water of salinity 38 ‰ or more.

The "Michael Sars" found continuously westerly currents, up to 4.4 knots, in April, at station 18 in 35°56′ N. lat., 5°43′ W. long., about two miles eastward of the Cabezos — Al Boassa barrier. Both these observations were made to the eastward of

he barriers, and are therefore not decisive, but, as Dr. SCHOTT points out, it is most mprobable that such currents could turn vertically or horizontally back on their courses n such a short distance.

The current measurements which are the subject of this paper were made to the vestward of the Capes Spartel—Trafalgar barrier and are therefore decisive unless the hird problematical barrier has a real existence and rises to a considerable height. It s of interest that they were made in September, at a time when the outflow might be xpected to be at its minimum. The measurements were made in 1905 in H.M.S. "Goldinch", commanded by Lieutenant F. H. WALTER, in which the writer was serving as enior Assistant Surveyor. The ship was anchored at the positions shown in Fig. 1 by olid circles. The surface measurements were made with a current drag and the suburface measurements with a Pilsbury meter. This latter is much bulkier than the meters ow in use and exposed a large surface to the current, so that at times as much as 400 lbs. was required to keep it down. It was calibrated before use against the surface current rag; the difference between the extremes of five comparisons was four per cent. The bservations of velocity were probably good, but since only one reading of direction is nade at each observation there may be some considerable error here if the vane should ave happened to be at the extremity of a swing at the moment when it was locked. The measurement at 200 fathoms, station II, at 2 p.m., was made with a drag; it is in ood agreement with that made at 3.28 p.m. with the meter.

The observations were not published at the time as they were not considered mplete enough, but the great change in the direction and speed of the current which ccurs between 200 fathoms and 250 fathoms (Fig. 2) shows that they are at least sufcient to prove the existence of the outflow. They are now printed in full in the tables t the end of the paper.

Station II, in 35°51′ N. lat., 6°03′ W. long., in 319 fathoms (583 metres), situated n the slope of the deep channel on the western side of the Capes Spartel—Trafalgar idge, was the only one deep enough to show the bottom current. It was worked on eptember 26 under good conditions; the wind was N.N.W., 3 B., at the beginning of ne observations and decreased to light easterly airs in the afternoon, and the swell was enerally slight. The continuous arrows (Fig. 2) are the observations at the depths shown the side of the diagram, and the broken ones the surface observations made at the me time. The arrows point in the direction to which the current flows, and their lengths ow the speed. The times at the top are mean local time, reckoned from midnight to idnight. The currents from the surface to 150 fathoms were easterly and weak during e whole of the time, with a maximum of 1.6 knots, though according to the Table on ritish Admiralty chart No. 142 the tidal stream was setting to the west until noon. At 200 thoms (366 metres) the speed was higher, as much as 3 knots, and the three observions showed a direction a little north of east. Below this depth the conditions changed tirely and from 250 fathoms to the bottom there was a strong westerly current unafcted by the tide. Of the four observations made the minimum speed was 3.15 knots d the maximum 5.42 knots. The "Thor" at Station 63, a little over a mile away, in bruary 1909 found salinities of 38 $^{0}/_{00}$ and more in the same bottom layer but not

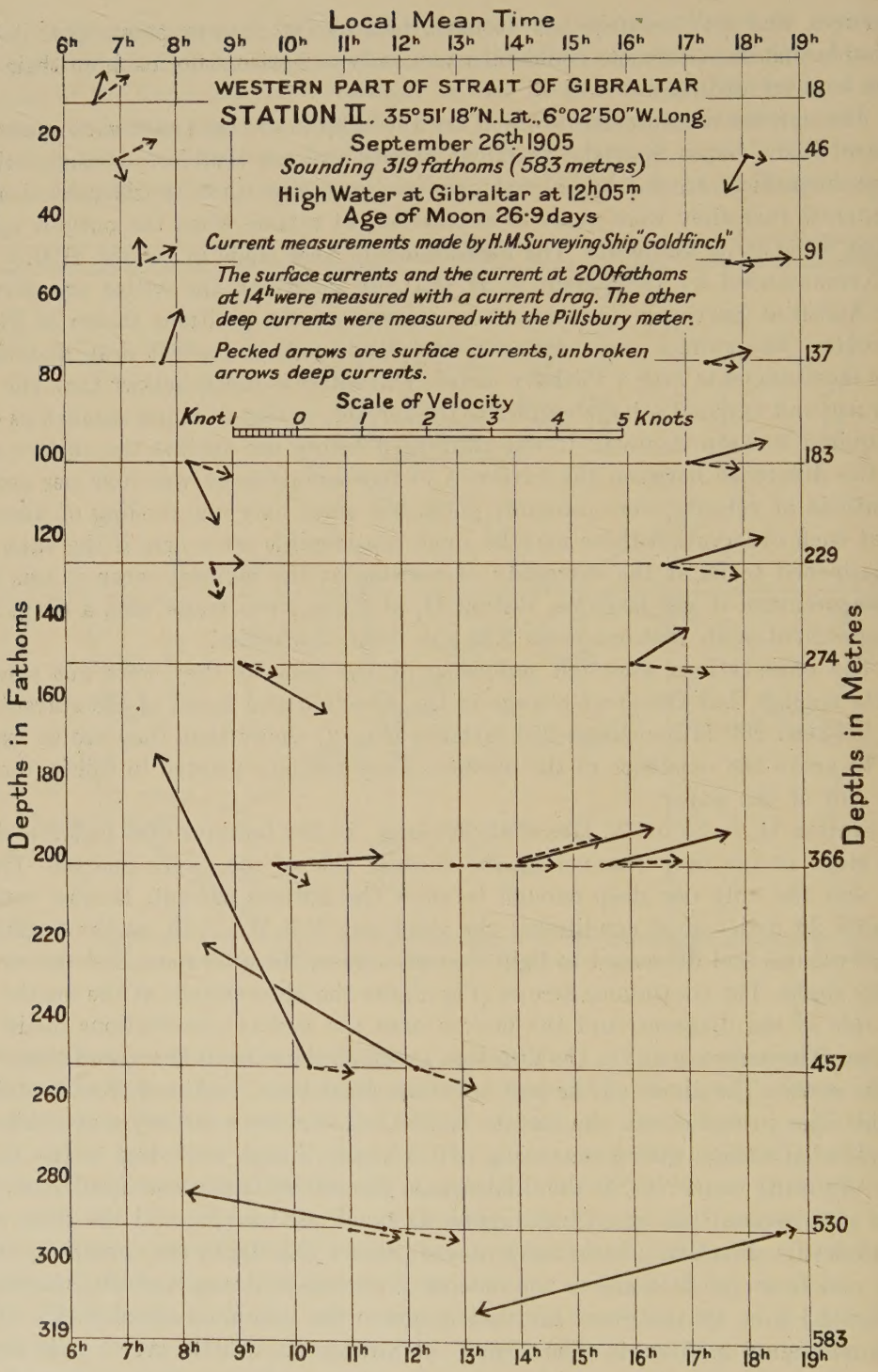

Local Mean Time
6h 7h 8h 9h 10h 11h 12h 13h 14h 15h 16h 17h 18h 19h
WESTERN PART OF STRAIT OF GIBRALTAR
STATION II. 35°51′18″N.Lat., 6°02′50″W.Long.
September 26th 1905
Sounding 319 fathoms (583 metres)
High Water at Gibraltar at 12h05m
Age of Moon 26·9 days
Current measurements made by H.M.Surveying Ship "Goldfinch"
The surface currents and the current at 200 fathoms at 14h were measured with a current drag. The other deep currents were measured with the Pillsbury meter.
Pecked arrows are surface currents, unbroken arrows deep currents.
Scale of Velocity
Knot 1 0 1 2 3 4 5 Knots
Depths in Fathoms
20 40 60 80 100 120 140 160 180 200 220 240 260 280 300 319
Depths in Metres
18 46 91 137 183 229 274 366 457 530 583

Fig. 2.

t any smaller depths. It will be remembered that a salinity of 38 $^{0}/_{00}$ is a sign of prac-ically unmixed Mediterranean water.

Stations I and III were both at 35°57′ N. lat., 6°05′ W. long., in about 180 metres. tation I was worked on September 20th, under very unfavourable conditions, and the ork had to be broken off after $2^{1}/_{2}$ hours. The wind was E.S.E., 5 to 6 B., the sea 5, nd the ship lay broadside to the sea and rolled heavily. The current was easterly at ll depths, in agreement with the tidal stream, and the greatest speed was 2.9 knots at 170 athoms. The surface current was only 0.2 knots on account of the strong easterly wind lowing against it.

The observations were repeated here as Station III on September 27th under ood conditions with light S.W. winds and a smooth sea. They lasted from 10.45 a.m. 7.08 p.m. and according to the table the easterly tidal stream should have begun t about 1.30 p.m. and the westerly stream at about 7.30 p.m. The surface current, owever, was easterly during practically the whole of the time, and the effect was shown nly by higher speeds during the afternoon. The subsurface currents down to and includ-ig those at 100 fathoms agreed closely with the surface current, with the exception of ne current at 100 fathoms at 12.38 p.m. The currents from 125 fathoms to 165 fathoms ere in a southerly direction, with a westerly component in the morning and an easterly mponent after the change of the tide. The tidal effect is thus more marked below 00 fathoms where it is not masked by the easterly surface stream, and the flow was enerally southerly, a rather remarkable result, especially when the observations are mpared with those made on September 20th. Possibly observations carried out over period of 24 hours would throw some light on the question.

The observations on the "Ridge" are of no great interest on account of the small epth, and those at Station IV are not trustworthy because it was not possible to keep e meter down and the ship dragged her anchor.

Summary.

1) A westerly current of over 5 knots was observed in September 1905 on the western slope of the Capes Spartel—Trafalgar barrier between 250 fathoms and the bottom in 290 fathoms at all states of the tide.

2) The tidal influence in the upper layers, as is well known, is generally masked by the surface drift to the east.

Current Observations in the Western Part of the Strait of Gibraltar in 1905 H. M. S. "Goldfinch".

"Ridge" Station.

35°54′30″ N. lat., 5°58′50″ W. long. September 6th. Sounding 45 fms. = 82 m.

Local Mean Time	Deep Current				Surface Current		
	Depth		Direction to (true)	Speed Knots	Direction to (true)	Speed Knots	
	Fms.	Meters					
h. m.							
4.04 a.m.....	44	80	187°	0.57	249°	0.70	3 h. before H.W. Gibraltar
4.52 a.m.....	34	62	300°	0.46	245°	0.43	$2^1/_4$ h. before H.W. Gibraltar
5.15 a.m.....	24	44	272°	0.52	235°	0.30	2 h. before H.W. Gibraltar
5.31 a.m.....	14	26	289°	1.13	285°	0.32	$1^1/_2$ h. before H.W. Gibraltar

Station I.

35°57′10″ N. lat., 6°04′56″ W. long. September 20th. Sounding 175 fms. = 320 m.

Local Mean Time	Deep Current				Surface Current		
	Depth		Direction to (true)	Speed Knots	Direction to (true)	Speed Knots	
	Fms.	Meters					
h. m.							
8.01 a.m.....	170	311	86°	2.90	86°	1.6	$2^1/_2$ h. after H.W. Gibraltar
8.47 a.m.....	150	274	86°	2.30	75°	0.8	$3^1/_2$ h. after H.W. Gibraltar
9.23 a.m.....	125	229	95°	0.80	75°	0.3	4 h. after H.W. Gibraltar
9.58 a.m.....	100	183	55°	1.10	75°	0.2	$4^1/_2$ h. after H.W. Gibraltar
10.35 a.m.....	75	137	125°	2.45	86°	0.4	5 h. after H.W. Gibraltar

Station II.

5°51′18″ N. lat., 6°02′50″ W. long. September 26th, 1905. Sounding 319 fms. = 583 m.

Local Mean Time	Deep Current				Surface Current		
	Depth		Direction to (true)	Speed Knots	Direction to (true)	Speed Knots	
	Fms.	Meters					
m.							
.34 a.m.	10	18	19°	0.53	52°	0.70	
.59 a.m.	25	46	159°	0.36	64°	0.70	5 h. before H.W. Gibraltar
.22 a.m.	50	91	356°	0.43	64°	0.60	
.45 a.m.	75	137	19°	0.92	—	—	
.12 a.m.	100	183	154°	1.10	109°	0.70	4 h. before H.W. Gibraltar
.39 a.m.	125	229	90°	0.51	169°	0.60	
.09 a.m.	150	274	120°	1.62	109°	0.60	3 h. before H.W. Gibraltar
.41 a.m.	200	366	86°	1.68	120°	0.60	
.16 a.m.	250	457	334°	5.42	98°	0.70	
57 a.m.	290	530	?	5.16	98°	0.80	1 h. before H.W. Gibraltar
31 a.m.	290	530	280°	3.15	98°	1.20	
10 p.m.	250	457	300°	3.81	109°	1.00	H.W. at Gibraltar 12.5 p.m.
50 p.m.	200	366	?	2.98	90°	1.60	
00 p.m.	200	366	75°	2.20	75°	1.35	
28 p.m.	200	366	75°	2.05	86°	1.20	
03 p.m.	150	274	57°	1.06	98°	1.20	4 h. after H.W. Gibraltar
36 p.m.	125	229	75°	1.65	98°	1.20	
01 p.m.	100	183	75°	1.28	98°	0.80	5 h. after H.W. Gibraltar
23 p.m.	75	137	75°	0.75	98°	0.50	
46 p.m.	50	91	86°	1.00	98°	0.30	
05 p.m.	25	46	210°	0.66	98°	0.30	6 h. after H.W. Gibraltar
29 p.m.	290	530	255°	4.82	75°	0.30	

Station III.

35°56′40″ N. lat., 6°05′00″ W. long. September 27th, 1905. Sounding 187 fms. = 342 m.

Local Mean Time	Deep Current				Surface Current		
	Depth		Direction to (true)	Speed Knots	Direction to (true)	Speed Knots	
	Fms.	Meters					
h. m.							
10.45 a.m.....	165	302	210°	1.33	Slack water		2h. before H.W. at Gibraltar
11.23 a.m.....	25	46	30°	0.57	345°	0.50	
11.46 a.m.....	50	91	64°	0.81	30°	0.80	1 h. before H.W. at Gibraltar
12.09 p.m.....	75	137	25°	1.12	30°	0.80	
12.38 p.m.....	100	183	145°	1.32	69°	1.00	H.W. at Gibraltar 12.50 p.m.
1.07 p.m.....	125	229	154°	1.52	64°	1.40	
1.33 p.m.....	165	302	210°	3.10	98°	1.80	
2.03 p.m.....	165	302	165°	2.27	75°	1.80	1 h. after H.W. at Gibraltar
2.34 p.m.....	125	229	165°	1.45	75°	1.20	
2.57 p.m.....	100	183	75°	2.31	78°	2.00	2 h. after H.W. at Gibraltar
3.24 p.m.....	75	137	75°	2.30	78°	1.98	
3.45 p.m.....	50	91	64°	2.81	78°	1.98	3 h. after H.W. at Gibraltar
4.06 p.m.....	25	46	75°	2.29	81°	1.90	
4.30 p.m.....	165	302	?	?	80°	1.70	4 h. after H.W. at Gibraltar
5.19 p.m.....	165	302	120°	1.25	decreasing		
5.45 p.m.....	125	229	120°	0.85	—		5 h. after H.W. at Gibraltar
6.08 p.m.....	100	183	55°	1.25	80°	0.85	
6.28 p.m.....	75	137	55°	1.33	95°	1.30	
6.49 p.m.....	50	91	86°	0.55	108°	1.00	6 h. after H.W. at Gibraltar
7.08 p.m.....	25	46	86°	0.98	108°	1.02	

Station IV.

35°57′20″ N. lat., 5°56′40″ W. long. September 28th, 1905. Sounding 170 fms. = 311 m.

Local Mean Time	Deep Current				Surface Current		
	Depth		Direction to (true)	Speed Knots	Direction to (true)	Speed Knots	
	Fms.	Meters					
h. m.							
9.40 a.m.....	10	18	143°	1.00	232°	0.5	$3^3/_4$ h. before H.W. at Gibralt.
10.02 a.m.....	25	46	210°?	1.88	256°	0.7	$3^1/_2$ h. before H.W. at Gibraltar
11.11 a.m.....	150	274	255°	2.45	221°	0.4	$2^1/_4$ h. before H.W. at Gibraltar
11.38 a.m.....	50	91	109°	0.45	221°	0.6	2 h. before H.W. at Gibraltar
12.01 p.m.....	25	46	30°	0.55	210°	0.3	$1^1/_2$ h. before H.W. at Gibraltar
12.21 p.m.....	50	91	97°	0.50	210°	0.2	1 h. before H.W. at Gibraltar
12.45 p.m.....	75	137	19°	1.09	98°	0.6	$^3/_4$ h. before H.W. at Gibraltar
1.09 p.m.....	100	183	19°	1.17	98°	0.6	$^1/_4$ h. before H.W. at Gibraltar

. Quelques aspects des phénomènes de mélange d'eaux méditerranéennes et atlantiques dans le Golfe de Gibraltar.

Par

Dr. **Alfredo Ramalho.**

Dr. A. Ramalho donnait une communication sur "Quelques aspects des phénomènes de mélange d'eaux méditerranéennes et atlantiques dans le Golfe de Gibraltar". Les questions y exposées seront publiées dans le Rapport Atlantique 1929 sous le titre: "Contribution à l'étude océanographique du Golfe de Gibraltar".

. The Change of the thermal Conditions during a tidal period at two Positions in the English Channel between Lands End and Ushant.

By

D. J. Matthews.

Mr. D. J. Matthews read a note on the change of the thermal conditions during a tidal period at two positions in the English Channel between Lands End and Ushant. This will be printed in the Rapport Atlantique for 1929.

II. DISCUSSION

1) Prof. **Rafael de Buen:**—

a) Observations à la Communication de l'Admiral H. P. Douglas.

Les mesures directes du courant profond dans le détroit de Gibraltar exécutés en 1905 par le H.M.S. "Goldfinch" offrent un grand intérêt, mais ne peuvent encore nous permettre d'affirmer complètement que les eaux méditerranéennes pénètrent dans la Baie d'Espagne.

En effet, nos connaissances actuelles sur le relief du détroit nous montrent l'existance de deux barrières; dont l'une, la plus orientale, s'étend à moins de 300 m de profondeur, à peu près entre la Pointe Paloma et la Pointe Alboassa; et l'autre, la plus occidentale, encore insuffisamment connue, à l'ouest de la ligne reliant le Cap Trafalgar et le Cap Espartel.

Les dernières observations faites par l'Espagne, signalent l'existence d'une couche d'eaux profondes nettement méditerranéennes entre les deux barrières signalées; et les eaux de la Méditerranée, de plus de 37 $^{0}/_{00}$ de salinité, disparaissent seulement, après la barrière occidentale.

Même en ne tenant pas compte de la possibilité d'une erreur dans les mesures directes des courants profonds; à cause de l'inclinaison de ces mêmes courants; l'existence seule d'une progression des eaux profondes, à l'ouest de la barrière occidentale pourrait prouver la pénétration des eaux de la Méditerranée dans la Baie d'Espagne.

b) Observations à la Communication du Dr. Alfredo Ramalho.

Les observations faites par le Portugal en 1929 représentent un très grand progrès dans nos connaissances sur le régime du détroit de Gibraltar. Elles nous montrent la persistance des caractères hydrographiques pendant les différentes époques de l'année, au point de vue de la pénétration des eaux profondes méditerranéennes dans l'Atlantique.

D'accord avec les observations accomplies par les differents Pays antérieurement; nous constatons, en effet, que les eaux nettement méditerranéennes, d'une salinité supérieure de 37 $^{0}/_{00}$ ne traversent pas la barrière existante à l'ouest de la ligne Cap Trafalgar-Cap Espartel qui semble, d'après nos connaissances actuelles, la limite atteinte par les eaux méditerranéennes de haute salinité.

2) Prof. **A. Defant** bemerkte zum Vortrag von Herrn Matthews folgendes:

Die von Herrn Matthews mitgeteilten Beobachtungen auf einem Querschnitt senkrecht zur Längsrichtung des Englischen Kanals sind ausserordentlich interessant und gestatten einen Einblick, wie die periodischen Wasserbewegungen der Gezeitenströmungen die thermische Schichtung beeinflussen. Die Erklärung für diese Schwankungen in der thermischen Verteilung lassen sich durch theoretische Überlegungen, wie ich sie in meiner »Dynamische Ozeanographie« dargelegt habe, ohne weiteres verständlich machen. Es wäre allerdings auch notwendig, die Salzgehaltsverteilung gleichzeitig zu bestimmen, da erst durch Festlegung der Dichteverhältnisse man rechnerisch an die Sache herangehen kann. Aber schon die Temperatur-Beobachtungen zeigen, wie Stromsysteme und thermische Schichtung einheitlich zusammenhängen.

B.

MIXING PHENOMENA IN THE SEA

I. REPORTS

1. The Mixing of Water-Masses in the Sea.

By

J. P. Jacobsen.

At the meeting in London last year the direct measurement of currents and their determination in an indirect way were discussed, and in connection with these problems I made some remarks on the mixing of the water-masses and their internal friction.

These remarks, however, only referred to investigations made in Denmark, and when we are to engage in a discussion of the mixing problem as a whole, we must consider it from a more general point of view, in spite of the fact that it can then only be considered, I think, in its broad features.

The problems to be dealt with show some formal accordance with the problems known from the theory of gases, where we may consider the features from a collective point of view or treat the movements of the molecules by especial methods.

From a collective point of view we have the advantage of being able to describe the actual results of the mixing-processes, but we cannot follow the mechanism of the phenomena.

If, however, we start from the elementary movements of the water particles, I shall have difficulty in explaining the collective phenomena, and approximative suppositions must be introduced.

I think it best first to mention the collective considerations, and then later on to look at the basis of the considerations referring to the elementary movements.

Martin Knudsen has set forth a theorem according to which the mixing of the water-masses in an area must comply with the condition that, in the long run, the amounts of water and salt carried to the area must equal the amounts of water and salt carried away from it.

This theorem has first been applied to the Baltic, the Belt Sea and the Cattegat by Knudsen and later on to the Baltic by Witting. J. Gehrke, especially, studied the basis of the theorem, and in 1907 used it for the determination of the currents north of Scotland and through the English Channel. Gehrke found that the water-masses passing during the year from the English Channel through the Straits of Dover must be 2036 km^3, and it is worth mentioning that in 1928 J. N. Carruthers found by direct current measurements from the lightship "Varne" (50°56′ N., 1°17′ E.) that for the year 1926—27 the amount was 2200 km.^{3}, that is, only about 8 per cent. more than calculated by Gehrke.

When once the mean salinities in the North Sea are sufficiently known, it would possibly be worth the trouble to take up a discussion of the mean currents and the intermixing of the water-masses on the basis of this theorem.

At the coasts, on the shelves, and on or near the reefs and banks, the conditions for the mixing of the water-masses are especially favourable.

Thus we find at the south-western coast of Europe a large water layer with about uniform temperature and salinity from the surface to about 500 m. or more. This uniformity must at any rate partly be due to the strong movements of the water at the coast.

As is well known, strong currents in shallow water may cause an intense mixing of the water-masses. It will suffice to draw attention to conditions in the southern North Sea, where the water has become homogeneous from surface to bottom by intermixing, mainly due to the strong tidal current.

As mentioned at the meeting last year, the water-masses in the Sargasso Sea, from say 150 to 800 m., form a mixing product of the water from the Equatorial current and the intermediate water at 800—1000 m. which comes from the south. This mixing has undoubtedly taken place mainly along the row of Westindian Islands.

Various examples of the mixing of water-masses at the coasts and on the banks could be mentioned. This mixing is disclosed by the fact that for the same interval of depth smaller differences in temperature and salinity are found on the banks than outside the banks.

This has been shown for the Faroe bank, at the Faroe shelf and on the Rockall bank. By the mixing of the water-masses at and on the banks, water from greater depths outside the banks is carried up on to the banks.

If the surface water is heated by the sun this heating can only reach down a little below the surface if no turbulent movements take place in the water. This may be deduced from purely physical laws but can also be ascertained in waters where the turbulent movements have been excluded on account of great differences in the densities of the water layers. Thus Alexander v. Kolescinsky (1902) found a heating by the sun of the water in a salt lake reaching 56° C. at a depth of 1,32 m., but only a moderate heating at greater depths. Similar conditions are known from the oyster basins in Norway.

If the turbulent motions of the water-masses are not prevented by great differences in the densities the heat from the sun or from the atmosphere may penetrate to far greater depths, and it is then clear that the depth to which the summer heat reaches down may serve as an indicator of the intensity of the turbulent movements.

In this way J. Gehrke, as the first, I think, to do so, in 1912 studied the exchange of water-masses in the vertical direction in the Bornholm deep.

In reality this problem is rather complicated. Reference may be made to a recent paper by McEven (1929).

The transfer of the heat downwards by the turbulent movements may be expressed by the formula

$$\frac{dQ_H}{dt} = -\mu_H \cdot \sigma \cdot \varrho \cdot \frac{d\vartheta}{dz}, \qquad (1)$$

here Q_H is the amount of heat passing in unit of time through unit of horizontal area the vertical direction z, μ_H the "kinematic" coefficient of conduction, σ the specific eat of the water, ϱ the density of the water and $\frac{d\vartheta}{dz}$ the gradient of temperature in e vertical direction.

The coefficient μ_H referring to the turbulent movements of the water is many, y 100 or 1000, times greater than the coefficient of the molecular conduction.

Formulae analogous to (1) may be given for other attributes of the water than e heat e.g. the salinity and the momentum. For the salinity we may write:—

$$\frac{dQ_s}{dt} = -\mu_s \cdot \varrho \cdot \frac{dS}{dz}, \tag{2}$$

d for the momentum in the horizontal direction, when the velocity of the water in the rizontal direction is u,

$$\frac{dQ_M}{dt} = -\mu_M \cdot \varrho \cdot \frac{du}{dz}. \tag{3}$$

e coefficients μ_H, μ_s and μ_M in equations (1), (2) and (3) may all be taken as expressions the intensity of the turbulent movements. They may be designated "coefficients of change" or "mixing coefficients" of heat, salt and momentum respectively. The mensions of all these coefficients are $\left|\frac{L^2}{T}\right|$.

Instead of equation (3) we could write

$$\frac{dQ_M}{dt} = -\eta_M \cdot \frac{du}{dz}, \tag{4}$$

ere η_M is the coefficient of viscosity. As is well known, the viscosity due to the tur- ent movements is many times greater than the viscosity found by the lamellar move- nt of the water.

If we compare (3) and (4) we find

$$\eta_M = \varrho \cdot \mu_M, \tag{5}$$

as the density of the water in this connection may be put equal to 1, the coefficient he exchange of the momentum and the coefficient of viscosity are expressed by the ne figure.

Especially the here mentioned attributes heat salt and momentum have been d for the determination of the coefficient of exchange and that of the viscosity.

Most attention is paid to the viscosity owing to its great signification for the erstanding of the movements in the sea. Both the stationary current and the tidal rents have been used for its determination.

Among recent investigations of this kind may be mentioned those of S. F. Grace 29) and of H. U. Sverdrup (1929).

S. F. Grace has utilised the current measurements at the lightships "Horns Rev", "Smiths Knoll" and "Varne" worked up for the International Council for the Study of the Sea by A. T. Doodson at the Liverpool Tidal Institute.

H. U. Sverdrup has determined the coefficient of viscosity η by means of the wind-current in the water on the North-Siberian shelf and has arrived at the following results:—

Depth, m.	0	5	10	15	20
η	261	218	205	180	77

Sverdrup has also arrived at similar results showing a rapid decrease of the viscosity approaching the bottom (22 m.) by means of the tidal currents and he remarks, that the values stated above may be regarded as reliable with an allowance of $\pm$ 30 per cent

When we use the coefficient of exchange defined by heat, salt, momentum or other attributes of the water to describe the turbulent movements of the water we get only collective expressions for these movements.

In reality it is not possible to draw any conclusion on the nature of the turbulent movements from a knowledge of the coefficient of exchange without special hypotheses.

We cannot even be sure that the same turbulent movements must give the same coefficient of exchange for heat, salt, momentum etc.

If we disregard the molecular conduction of heat and the molecular diffusion of salt, the coefficient of exchange would probably be the same for heat and salt and the same also for other "conservative" attributes of the water, which can only be transported from one place to another by the water itself.

It is probably otherwise in the case of the coefficient of exchange for the momentum. By the movements of the water a greater part of the momentum than of e. g. the salt in a water volume may be transferred from one place to another when the water volume has moved from the one place to the other and has then gone back again. Then the coefficient of exchange should be greater for the momentum than for the salt.

At the meeting last year I mentioned some measurements which showed the probability of there being a difference between the exchange of the salt and the momentum.

Besides these measurements I should like to draw attention to a case verging on those under consideration and illustrating the problem.

If the wind blows across the sea, it will transfer its momentum to the sea-water even if no mixing of the air and the water takes place.

If now we take two fluids differing less in density than the air and the water, it seems probable that the momentum would be transferred in a higher degree than the conservative attributes, by a relative movement of the two fluids.

Theoretically it is not possible to account for the difference in the exchange of the momentum and e.g. the salt, without making some conjectures, and the significance of such conjectures can only be to elucidate the problem and to give some guidance in experimental investigations.

In order to start from simple suppositions the following may be assumed as a special case.

) At any point in a stratified water volume the movement of a water particle is supposed to consist of a constant horizontal movement common to all particles in the horizontal plane, and a movement in the vertical direction variable with the time but with a mean value equal to zero.

The horizontal movement may alter in extent with the depth but is thought to have the same direction at all depths (a channel).

The vertical movements are supposed to be irregular but for all depths it is thought possible to have them characterized by the same values of certain constants as mentioned under 3, and 4.

) At all points the attributes of the water viz. momentum, salinity, temperature etc. are on the average to be regarded as constant in relation to the time.

) On its movement in the vertical direction during a certain but arbitrarily chosen unit of time a water particle is supposed to keep its conservative qualities unaltered from a starting point along a distance, which we call its "path". At the end of the path the qualities of the particle are supposed to be altered so as to equal those of the surrounding particles.

After the lapse of a unit of time the particles starting their irregular vertical movement from a unit of volume will have moved through distances for which the frequency distribution is the typical one. This frequency distribution is supposed to be valid for all points in the water volume.

As shown below it follows from suppositions 1—4 that the coefficient of exchange, referring to the units chosen for the time and for the lengths of the paths can be expressed by

$$\mu = \frac{1}{2}\overline{z^2}, \tag{6}$$

here $\overline{z^2}$ is the mean of the squares of the different paths z.

By an expression from the theory of errors μ may be designated as half of e square of the standard deviation of the length of path for the parcles in the unit of time considered.

As stated above the expression $\mu = \frac{1}{2}\overline{z^2}$ refers to a certain but arbitrarily chosen it of time. If this unit contains t units ordinarily used (seconds, hours etc.) and if e coefficient of exchange μ is to be referred to such a unit of time we get

$$\mu \cdot t = \frac{1}{2}\overline{z^2}. \tag{7}$$

e then have that the product of the coefficient of exchange μ referring to a finite unit of time and an arbitrary lapse of time t may be designated half of the square of the standard deviation of the length of path for e particles in the time considered.

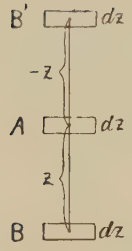


Fig. 1.

In order to show the correctness of formula (7) or the equivalent formula (6) we may proceed as follows:

Let A, B and B' (see figure 1) be three cylindrical water volumes with the same vertical axis. Each of the volumes has as its base a unit of area and the height dz. Starting from A the positive direction is taken downwards. The distance from A to B is z and from A to B' equal to $-z$.

For the salt e.g., the amount carried to A in the time dt by the turbulent movements may be expressed according to the formula (2) by

$$\mu_s \cdot dt \cdot \varrho \cdot \frac{d^2S}{dz^2} \cdot dz, \tag{8}$$

when μ_s, according to the suppositions above, is a constant.

If the salinity in the volume A is S_0, it may be expressed at B by

$$S = S_0 + \frac{dS}{dz} \cdot z + \frac{1}{2} \frac{d^2S}{dz^2} \cdot z^2$$

and supposing a water volume $q.dz^2$ in the time dt is carried by the turbulent movements from B to A and the same amount from A to B, this must give an increase of the amount of salt in A equal to

$$\varrho \cdot q \left(\frac{dS}{dz} \cdot z + \frac{1}{2} \cdot \frac{d^2S}{dz^2} \cdot z^2 \right) \cdot dz^2.$$

Analogously we get from the exchange of the water between A and B' an increase of the amount of salt in A equal to

$$\varrho \cdot q \left(-\frac{dS}{dz} \cdot z + \frac{1}{2} \cdot \frac{d^2S}{dz^2} \cdot z^2 \right) \cdot dz^2.$$

Then the exchange of water between A and the volumes B and B' must in the time dt give an increase of the salt in A equal to

$$\varrho \cdot q \cdot \frac{d^2S}{dz^2} \cdot z^2 \cdot dz^2. \tag{9}$$

Now q is the amount of water carried in the time dt away from a unit of volume to another unit of volume at the distance z. This volume may be given by the frequency of the particles with the path z, and according to the suppositions this frequency is

$$q = \frac{1}{\varepsilon \sqrt{2\pi}} \cdot e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{z}{\varepsilon}\right)^2}, \tag{10}$$

when $\varepsilon = \sqrt{\overline{z^2}}$ is the standard deviation of the path-lengths for the time dt of the movements considered.

By means of (9) and (10) we may then express the increase of salt in A in the time dt by

$$dz \cdot \varrho \cdot \frac{d^2S}{dz^2} \cdot \frac{\frac{1}{\varepsilon}}{\sqrt{2\pi}} \cdot \int_0^\infty z^2 \cdot e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{z}{\varepsilon}\right)^2} \cdot dz. \tag{11}$$

Equalling the expressions (8) and (11) we get

$$\mu_s \cdot dt = \frac{\frac{1}{\varepsilon}}{\sqrt{2\pi}} \cdot \int_0^\infty z^2 \cdot e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{z}{\varepsilon}\right)^2} \cdot dz,$$

and:

$$\mu_s \cdot dt = \frac{1}{2}\varepsilon^2 = \frac{1}{2}\overline{z^2}$$

which is equivalent to the formula (7).

According to the suppositions and mode of designation it may be remarked that the following two expressions referring to the same but arbitrary lapse of time are identical.

1) The frequency of the waterparticles in unit of volume with paths between $z - \frac{1}{2}$ and $z + \frac{1}{2}$.

2) The fraction of a unit of watervolume which after the time considered is found in another unit of volume at the distance z from the first.

In order to illustrate the view set forth we may consider the exchange graphically and also give a graphical representation of the coefficient of exchange.

Suppose that an hour is used as the unit of time, a meter as the unit of length, we may consider a definite cubic meter of water in the sea and draw a vertical $(-z, +z)$ through the centre 0 of it (see Fig. 2).

On the vertical $(-z, +z)$ may be indicated divisions in meters giving the distances from 0.

The water in the cubic meter at 0 is thought to be divided up in say 1000 equal parts, and after the lapse of $\frac{1}{2}$ hours the position of the different parts relatively to the indications on the line $(-z, +z)$ is to be recorded.

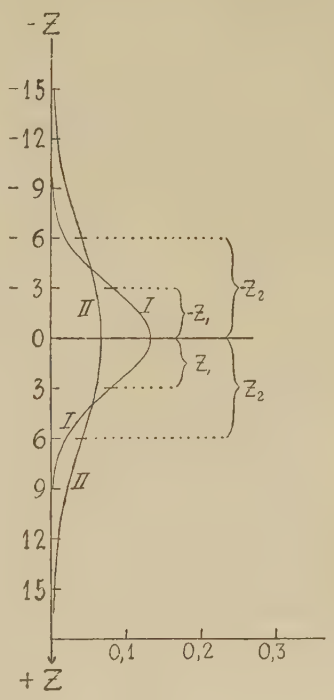


Fig. 2.

This may be done by the curve I shown in the figure, when this curve indicates the relative frequency for the unit of length on the vertical $(-z, +z)$ of the parts originating from the considered cubic meter at 0.

This frequency for the unit of length is equal to the magnitude q mentioned above, because q indicates the amount of water carried away in the time considered from a unit of volume to another unit of volume at the distance z equal to the path.

Now the standard deviation of the paths of the different parts of the cubic meter at 0 is given by the abscissae $+z_1$ and $-z_1$ of the inflecting point of the curve, and then we have that the coefficient of exchange μ is determined by

$$\mu \cdot t_1 = \frac{1}{2} \cdot z_1^2. \tag{12}$$

In Fig. 2 z_1 is equal to 3.

If we use another lapse of time t_2 for the determination of the coefficient of exchange, we get the same value of it.

In Fig. 2 curve II represents the distribution of frequency for the time $t_2 = 4t_1$. The abscissæ of the inflecting points on curve II are resp. $-z_2 = -2z_1$ and $+z_2 = +2z_1$ and then we have

$$\mu \cdot t_2 = \frac{1}{2} z_2^2 \tag{13}$$

giving the same value of μ as (12).

The considerations set forth above hold good for the conservative attributes of the water (salt, heat etc.) which are so closely connected with the water that, the molecular movements disregarded, it should only be possible that e. g. the salt could be transferred from one sheet to another together with the watermasses containing it.

In contrast to the conservative attributes of the water, the horizontal momentum of the water is only loosely connected with the water particles and may be given off without a corresponding alteration in the temperature and the salinity taking place.

The momentum may so to speak vagabond outside the particles. It is, however, possible formally to describe the transfer of the momentum by the same law as that used for the conservative attributes if only another and greater value is taken for the coefficient of exchange.

Instead of dividing a unit of water volume into a certain number of equal parts and considering the the path-lengths of the different parts, we have to divide the momentum contained in a unit of water volume into a certain number of equal fractions and to consider the path-lengths of these different fractions of the momentum.

The path-lengths of the "fractions of momentum" must then be supposed to be greater than the path-lengths for the particles. This may seem a little paradoxical, but it will be sufficient to draw attention to the fact that the momentum may be transferred from the first to the last sphere in a series of spheres by only small movements of the spheres themselves.

With suppositions analogous to those assumed for the conservative attributes we have for the momentum that the following two expressions referring to the same but arbitrary lapse of time are identical.

1) The frequency of "fractions of momentum" in unit of volume with paths between $z-\frac{1}{2}$ and $z+\frac{1}{2}$.

2) The fraction of momentum, which during the time considered is carried from a certain unit of volume to another unit of volume at the distance z from the first.

If now we assume that the coefficients of exchange for the momentum and for the conservative attributes are different, it should, on the other hand, be probable that they are rather closely connected.

In the Great Belt and in Randersfjord (Jylland) I have found the coefficient of viscosity to be about 10 times greater than the coefficient of exchange for the salt, and it may be possible that this ratio varies relatively little from place to place. This can only be decided empirically in the future.

The considerations here set forth only refer to the idealized features according to the suppositions adopted (p. 23). Ordinarily the exchange of the water and of the horizontal momentum between the water sheets takes place in such a way that it should not be permissible to consider the coefficient of exchange as a constant.

It should, however, always be possible to describe the exchange graphically by curves similar to those in Fig. 2 only that the curves should have oblique forms. Analogical to the describing of the oblique frequency curves it should then be possible also to describe the exchange between the watersheets by means of higher characteristics of the curves.

The problem of the viscosity in the sea in the modern sense was, I think, first discussed by V. W. Ekman (1905), who introduced the special term "depth of internal friction" into the literature.

Later on the question of the viscosity and the exchange has been treated by various enquirers both meteorologists and hydrographers.

I may especially mention survey articles by A. Defant (1929), W. Ekman (1927), W. Schmidt (1917) and (1925) and H. Thorade (1923).

In these articles reference is made to the literature and in the articles of W. Schmidt (1925) and H. Thorade (1923) the known constants are tabulated.

Some of the recent publications are quoted in the list of literature at the end of this paper. In reality rather an extensive literature is now available especially on the viscosity both of the atmosphere and of the sea.

It is generally supposed that the turbulent movements consist of eddies in the fluid and it is also sometimes taken for granted that there must be a constant period in the movements. This may be doubtful for the sea, but very little is known, I think, about the nature of the turbulent movements in the sea.

For the atmosphere G. I. Taylor (1918) has published a paper about the turbulent movement in which it is mentioned that the coefficient of exchange can be roughly estimated as equal to $\frac{1}{2} w d$, where w is the mean velocity of the particles in the eddies and d the mean diameter of an eddy.

If the transfer of momentum, heat etc. takes place in the vertical direction by eddies with horizontal axes it may be supposed that:—

1) The bodies of the fluid (the air) move unaltered in a vertical direction through a distance equal to the diameter d of the eddy.
2) During the horizontal movements of the particles in the eddy they are in some degree mixed with the surrounding fluid.

It follows from these suppositions that the moving bodies must reach a definite horizontal area with qualities, which are found at an average distance $\frac{1}{2} d$ from the area.

If now we consider a unit of a horizontal area, the same amount of particles must move in opposite directions up and down with velocities which have the same average numerical value w.

The amount of fluid carried upwards in unit of time must then be $\frac{1}{2} w$, carrying with it the qualities of the fluid at a distance $\frac{1}{2} d$ from the area and the movement downwards will be analogous.

Suppose the amount of an attribute to the fluid to be S per unit of volume in the horizontal area considered, and that the gradient of S perpendicular to the area is $\frac{dS}{dz}$. We find the amount Q of the attribute carried through a unit of the area in unit of time expressed by

$$Q = \left(S + \frac{dS}{dz} \cdot \frac{1}{2} d\right) \cdot \frac{1}{2} w - \left(S - \frac{dS}{dz} \cdot \frac{1}{2} d\right) \cdot \frac{1}{2} w$$

or

$$Q = \frac{1}{2} wd \cdot \frac{dS}{dx},$$

which in connection with the formula (2) for water with $\varrho = 1$ gives

$$\mu = \frac{1}{2} w \cdot d.$$

The principal point in this consideration is that the transfer both of the momentum and of a conservative attribute e.g. the heat is due to the spreading out of the particles from the eddy.

On this assumption the coefficient of exchange must be the same for all attributes of the fluid, in contrast to what must be the case when the momentum is supposed to be able to move independently of the particles.

It may be possible that the momentum does not "vagabond" in so high a degree during turbulent movements in the air as in water. Some investigations made by Taylor from the Eiffel Tower on the transfer of heat and viscosity seem to indicate that this is the case.

List of Literature.

For further information see the quoted papers of W. Schmidt (1925) and H. Thorade (1923).

Carruthers, J. N. The Flow of Water through the Straits of Dover as gauged by continuous Current meter Observations at the Varne Lightship (50°56′ N. 1°17′ E.). Ministry of Agriculture and Fisheries. Fishery Investigations. Series II, Vol. XI, No. 1. London 1928.

Defant, A. Dynamische Ozeanographie, Naturwissenschaftliche Monographien und Lehrbücher herausgegeben von der Schriftleitung der "Naturwissenschaften". Berlin 1929.

Ekman, V. W. On the Influence of the Earths Rotation on Ocean-Currents. Arkiv för Matematik, Astronomi och Fysik. Bd. 2. No. 11. Kungl. Svenska Vetenskaps-Akad. Stockholm 1905.

— Meeresströmungen. Handbuch der physikalischen und technischen Mechanik. Herausgegeben von F. Auerbach und W. Hort. Bd. V. S. 201. Leipzig 1927.

— A Survey of some Theoretical Investigations on Ocean-Currents. Journ. du Conseil. Vol. III. No. 3. Copenhague 1928.

— Eddy-Viscosity and Skin-Friction in the Dynamics of Winds and Ocean-Currents. Memoirs of the Roy. Meteor. Soc. Vol. II. No. 20. London 1928.

Hans Ertel: Eine Methode zur Berechnung des Austauschkoeffizienten u. s. w. Gerlands Beiträge zur Geophysik. Bd. 25. S. 279. Leipzig 1930.

McEwen, G. F. A mathematical Theory of the vertical Distribution of Temperature and Salinity in Water under the Action of Radiation, Conduction, Evaporation and Mixing due to the resulting Convection. Bulletin of the Scripps Institution of Oceanography, La Jolla. California 1929.

Sjeldstad, J. E. Contribution to the Dynamics of Free Progressive Tidal Waves. The Norwegian North Polar Expedition with the "Maud". Vol. IV. No. 3. Bergen 1929.

Sehrke, Joh. Mean Velocity of the Atlantic Currents running North of Scotland and through the English Channel. Publ. de Circonstance du Conseil International pour l'Exploration de la Mer. No. 40. Copenhague 1907.

— Om vertikale Varmestrømme i Havet. København 1912.

Grace, S. F. Internal Friction in Certain Tidal Currents. Proc. of the Roy. Soc. of London. A. Vol. 124, p. 150. London 1929.

Hesselberg, Th. Ein neuer Ausdruck für den Austauschkoeffizienten. Ann. d. Hydrogr. u. Marit. Meteor. Jahrg. 57. S. 313. Berlin 1929.

Jacobsen, J. P. Eine graphische Methode zur Bestimmung des Vermischungskoeffizienten im Meere. Gerlands Beiträge zur Geophysik. Bd. XVI. S. 404. Leipzig 1927.

— Remarks on the Determination of the Movement of the Water and the Intermixing of the Water-sheets in a vertical Direction. Rapp. et Proc.-Verb. du Conseil International pour l'Exploration de la Mer. Vol. LXIV, p. 59.

Knudsen, Martin. Ein hydrographischer Lehrsatz. Ann. d. Hydrogr. u. Marit. Meteor. Bd. 28. 1900.

Kolecsinsky, Alexander v. Ueber die ungarischen warmen und heissen Kochsalzseen als natürliche Wärmeaccumulatoren etc. Annalen der Physik. Bd. I. 1902. S. 408.

Proudman, J. and A. F. Doodson. The Principal Constituent of the Tides of the North Sea. Phil. Trans. Roy. Soc. Series A, Vol. 224, p. 185. London 1924.

Schmidt, W. Wirkungen der ungeordneten Bewegung im Wasser der Meere und Seen. Ann. d. Hydrogr. u. Marit Meteor. Jahrg. 45. S. 367. Berlin 1917.

— Der Massenaustausch in freier Luft und verwandte Erscheinungen. Probleme der Kosmischen Physik, herausgegeben von Chr. Jensen und A. Schwaszmann. Hamburg 1925.

Sverdrup, H. Sur le frottement dans les couches basses de l'atmosphère. Förh. v. Skandin. Naturforskermötet i Göteborg 1924. S. 95—120.

Sverdrup, H. U. The Waters on the North-Siberian Shelf. The Norwegian North Polar Expedition with the "Maud". Vol. IV. No. 2. Bergen 1929.

Taylor, G. I. Phenomena connected with Turbulence in the Lower Atmosphere. Proc. of the Roy. Soc. of London. Ser. A. Vol. 94, p. 137. London 1918.

Thorade, H. Ungeordnete Bewegung und Mischung im Meere. Die Naturwissenschaften. Jahrg. 11. Heft. 52. 1923.

— Gezeitenuntersuchungen in der deutschen Bucht der Nordsee. Aus dem Archiv der Deutschen Seewarte. Bd. 46. No. 3. Hamburg 1928.

2. Die Turbulenz der Meeresströmungen.

a. Wesen und Arten der Turbulenz.

Von

A. Defant.

Die Erkenntnis, dass den Mischungsvorgängen innerhalb der Wassermassen des Meeres eine grosse, weitreichende Bedeutung zukommt, hat sich erst in neuerer Zeit Bahn gebrochen. In den Meeresströmungen hat man früher zumeist einfache Transporte von Wassermassen von den einen zu anderen Stellen im Meere gesehen, bei denen höchstens an ihren Grenzen oder beim Zusammentreffen mit solchen anderer Art Mischungsprozesse eine gewisse Rolle spielen. Man wusste und ahnte noch nicht, dass auch innerhalb der einzelnen Transporte selbst ganz erhebliche Veränderungen des Aufbaues der Wassermassen durch Mischung vor sich gehen können und dass diese Prozesse rückwirken auf die mannigfachsten Beziehungen zwischen hydrographischen, chemischen und biologischen Verhältnissen. Die Bedeutung der Mischungsvorgänge hat man wohl zuerst erkannt in den hydrographischen und biologischen Ercheinungen, die sich in mehr oder minder engen Meeresstrassen abspielen. Gerade die raschen Veränderungen der ozeanischen und chemischen Elemente im Kattegat und in den Belten haben auf die Wichtigkeit der Mischungsprozesse der Wassermassen an den Grenzen zweier Strömungen aufmerksam gemacht.[1]) Hier hatte man auch zuerst Gelegenheit, sich mit diesen Prozessen zu befassen. Aber im freien Ozean, in den weiten Räumen, die hier zur Verfügung stehen, dachte man sich in der Hauptsache die Meeresströmungen, die hier auch geringerer Stärke sind, mehr geordnet, wie man sich physikalisch ausdrückt, mehr laminarer Art. Die räumliche Erfassung der Erscheinungen, insbesondere aber die moderne hydrodynamische Betrachtungsweise derselben hat langsam, aber in stets steigendem Masse dahin gedrängt, die Turbulenz der Meeresströmungen, die ihren deutlichsten Ausdruck in den Mischungsvorgängen innerhalb des geschichteten Meeres findet, für eine grosse Zahl ozeanischer und auch biologischer Erscheinungen verantwortlich zu machen. So ist es gekommen, dass man sich heutzutage besonders und mit Vorliebe dem Studium der Wirkung der Mischung und Turbulenz auf ozeanische Erscheinungen zuwendet, weniger der Erfassung des Wesens der Turbulenz selbst, was aber ebenso wichtig

[1]) Jacobsen, J. P.: Beiträge zur Hydrographie der dänischen Gewässer. Medd. Komm. Havundersøgelser, Ser Hydrogr. Bd. 2, H. 2, Kopenhagen 1913. — Hydrogr. Untersuchungen im Randersfjord, Ebenda H. 7, Kopenhagen 1918.

ist, will man auch die Wirkungen derselben in allen Punkten richtig verstehen. Wir müssen uns deshalb vorerst die Frage vorlegen: was ist in ihrem Wesen die Turbulenz? Die Hydrauliker haben zuerst nachgewiesen, dass bei strömendem Wasser in Röhren und Kanälen bei Erreichung einer bestimmten Geschwindigkeit der Bewegungszustand der Flüssigkeit sich plötzlich ändert und von der stabilen, geordneten, in geraden Strombahnen vor sich gehenden Verlagerung der einzelnen Wasserteilchen in wirbelnde, rollende und pulsierende Bewegung derselben übergeht. Wirbel und Walzen durchsetzen die ganze Flüssigkeit, die Bewegungsform wird turbulent. Bei grossen Dimensionen der bewegten Flüssigkeit scheint die Grenze des Überganges von der laminaren zur turbulenten Strömungsart sehr tief zu liegen, sodass man schon aus diesen Überlegungen erwarten darf, dass den Meeresströmungen geringerer Geschwindigkeit allgemein der turbulente Stromcharakter zukommt. Das ist auch tatsächlich der Fall. An den Pendelungen der Stromfahne und an der Veränderung der Rotationsgeschwindigkeit der Propeller bei Strommessern erkennt man die Wirbel und Walzen der Turbulenz. Könnten wir diese Schwankungen in der Richtung und Stärke der Strömung fortlaufend in ihren kleinsten und kürzesten Elementen registrieren, so hätten wir ein Mittel, die Turbulenz in ihren Details zahlenmässig zu erfassen und ihrer Grösse nach festzuhalten.

Die Quellen der Turbulenz werden meistens in der Reibung der bewegten Flüssigkeit an den ungeordneten Rauhigkeiten der Grenzflächen gesehen. In Wirbeln und Walzen, die sich an diesen Unebenheiten bilden, breitet sich die Turbulenz in die Flüssigkeit hinein aus und erfasst so einen Teil der Strömung. Vom Meeresboden aus erstreckt sich so die Turbulenz aufwärts in die Meeresströmungen und je nach der Rauhigkeit des Bodens wird diese Reibungsschichte bald dicker bald dünner. Für diese Schichtendicke hat V. W. Ekman[1]) die Bezeichnung »untere Reibungstiefe« eingeführt, und wir müssen gestehen, dass wir immer noch nicht mehr als über ihre Grössenordnung orientiert sind. Gänzlich fehlen noch Kenntnisse über die gewiss vorhandene Abhängigkeit von der Bodengestaltung.

An der anderen Grenzfläche des Meeres, an der Oberfläche, nimmt die Turbulenz ihren Ausgang von der Einwirkung der Luftströmungen auf die Meeresoberfläche. Auch hier liegt ihre Quelle in den Reibungsverhältnissen zwischen Luft und Wasser und auch hier wirken sie sich aus bis zu einer bestimmten Tiefe, der Ekman den Namen »obere Reibungstiefe« gegeben hat. In beiden Fällen ist so die Grenzflächenreibung massgebend für die Verbreitung der Turbulenz in die Flüssigkeit hinein. Der Zusammenhang zwischen Reibungskoeffizient k und dem Koeffizienten der Turbulenzreibung μ (Austausch) vermittelt die bekannte Bezeichnung $\mu\varrho \frac{\delta u}{\delta z} = k\varrho' U^2$, worin ϱ' die Dichte des schneller bewegten Mediums, $\frac{\delta u}{\delta z}$ das vertikale Geschwindigkeitsgefälle und U den Geschwindigkeitsunterschied zwischen den beiden in Berührung stehenden Medien bedeuten. Die Grössenordnung des Koeffizienten der Grenzflächenreibung k für den Meeres-

[1]) Ekman, V. W.: On the influence of the earth rotation on ocean currents. Ark. f. mat., astr. och fysik, Bd. 2, H. 11, Kungl. Sv. Vetensk. Akad. Stockholm 1905. — Über Horizontalzirkulation bei winderzeugten Meeresströmen. Ebenda Bd. 17, H. 26, 1923.

boden, wo $U = u$ wird, schwankt zwischen 0,0029 für glatte Wände[1]) und 0,03 für natürliche Gerinne und Flüsse. Für die Meeresstrassen des Bosporus und der Dardanellen wurden Werte bis zu 0,4 gefunden[2]), die auf eine schon recht grosse Grenzflächenreibung hinweisen. Für den Reibungskoeffizienten zwischen Wasser und Luft, der für die Meeresoberfläche in Betracht kommt, fand G. I. Taylor[3]) 0,002. Durch die Grösse der oberen und unteren Reibungstiefe ist der Koeffizient der Turbulenzreibung, der die Lebhaftigkeit der Mischungsvorgänge innerhalb des bewegten Wassers festlegt, gegeben. Zur Charakterisierung der Turbulenzstärke haben sich zwei Grössen eingebürgert: Jacobsen und viele Andere bevorzugen eine Grösse μ, die dem Maxwell'schen kinematischen Reibungskoeffizienten entspricht, Vermischungsintensität genannt wird und die Dimension cm^{+2} sec^{-1} hat; Taylor, W. Schmidt hingegen bevorzugen eine Grösse $A = \varrho\mu$, die als »Austausch« (eddy viscosity) bezeichnet wird, und die Dimension $cm^{-1}g$ sec^{-1} besitzt. An sich ist es gleichgültig, welche von beiden Grössen gewählt wird, denn beide charakterisieren die Stärke der Turbulenz und die Lebhaftigkeit der damit verknüpften Mischungsprozesse.

Die bisherigen Betrachtungen lassen vielleicht den Gedanken aufkommen, dass in grösserer Entfernung von den Grenzflächen des Meeres, von seiner Oberfläche, von den Küsten und vom Meeresboden die Meeresströmungen mehr geordneter Art sind, und die Turbulenz in ihnen völlig zurücktritt. Dies ist aber nicht der Fall. Genau so wie in der freien Atmosphäre tausende von Metern entfernt vom Erdboden die Luftströmungen durchaus turbulent verlaufen, findet man Turbulenz auf dem offenen Ozean tausende von Metern vom Meeresboden entfernt; in beiden Fällen somit weit entfernt von den Stellen der grössten Wirkung der Grenzflächenreibung. Die Quelle dieser Turbulenz kann nicht in der Reibung liegen, sondern muss wo anders gesucht werden. V. Bjerknes und H. Solberg[4]) haben kürzlich darauf hingewiesen, dass Turbulenz in der Strömung einer Flüssigkeit auch eine Wirkung der Trägheit der Flüssigkeit sein kann und in erster Linie von der Stabilität oder der Instabilität gekrümmter Ströme, und erst sekundär von der Reibung abhängt. Das ist ein ganz neuer Gesichtspunkt, der die Turbulenz im freien Ozean verständlich machen kann. Ihr Ausgang würde dann in zellularen Trägheitswellen liegen, die sich bei Geschwindigkeitsunterschieden in gekrümmten Strömen bilden können. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass hierdurch die Möglichkeit eines rationellen Weges zur Lösung des Turbulenzproblemes gegeben ist.

Die Turbulenz, von der bisher gesprochen wurde, ist an eine Strömung gebunden, und man pflegt sie daher als dynamische Turbulenz zu bezeichnen. Man kann aber auch von einer thermischen Turbulenz sprechen, wenn diese Bezeichnung auch nicht

---

[1]) Jeffreys, A.: The flow of water in an inclined channel of rectangular section. Phil. Mag. Vol. . May 1925.

[2]) Defant, A.: Die Bewegungen und der thermohaline Aufbau der Wassermassen in Meeresstrassen. Sitzber. der Preuss. Akad. d. Wiss. Phys.-Mathem. Klasse. Berlin. 1930. XIV.

[3]) Taylor, G. I.: Phenomena connected with turbulence in the lower atmosphere. Proc. Roy. Soc. London (A). Bd. 94. 1918.

[4]) Bjerknes, V., und Solberg, H.: Zellulare Trägheitswellen und Turbulenz. Avhandlingar utgitt av det norske vidensk. Akad. i Oslo. Mat.-naturv. Kl. 1929. Nr. 7.

korrekt ist. Man sollte bei der früher üblichen, und auch die Erscheinung besser charakterisierenden Bezeichnungsweise der thermohalinen Konvektion bleiben. Mit dieser letzteren Turbulenz sind ebenfalls Mischungsprozesse verbunden, die ganz wesentlich auf den Aufbau des Meeres zurückwirken. Sie ist, was zwar selbstverständlich ist, aber doch häufig übersehen wird, an labile Gleichgewichtszustände gebunden. Im Innern des Meeres ist in den allermeisten Fällen der Aufbau der Schichtung derart stabil, dass diese Art der Turbulenz gegenüber der dynamischen zurücktritt. Aber an der Oberfläche des Meeres kann in weitem Masse die Quelle solcher Turbulenz vorhanden sein. Ihre Tiefenwirkung ist eine Funktion der Intensität der Störungen im Oberflächenzustande des Meeres und der Stabilität des Aufbaus der unteren Meeresschichten. Im allgemeinen reicht sie nicht tief, nur dort, wo ein indifferenter Gleichgewichtszustand bis in grosse Tiefen oder sogar bis zum Meeresboden reicht, kann sie auch weit hinabreichen und damit zu bedeutenden Mischungen aller Meeresschichten bis zum Grunde führen. In den Tiefsee-Becken und -Gräben ist eine zweite Stelle im Meere, wo die thermische Turbulenz von Bedeutung werden kann. Durch die Wärmezufuhr aus dem Erdinnern können die sehr nahe an dem indifferenten Gleichgewichtszustand befindlichen Wassermassen von unten her so erwärmt werden, dass in ihnen sich die Ausbildung einer thermischen Konvektion einstellen kann. Schwach labile Zustände können sich dann an einzelnen Stellen entwickeln und die daraus resultierenden Auftriebe dienen zur Überwindung der Turbulenzreibung innerhalb dieser sich in der Hauptsache in vertikaler Richtung vollziehenden Massenaustausche.

Wenn wir von diesen Stellen aber absehen, spielt wohl die thermische Turbulenz gegenüber der dynamischen im Innern der Meere eine geringe Rolle.

Die Tatsache, dass die Grenzflächenreibung sich durch die Turbulenz der Strömung in einer dickeren Grenzschichte fühlbar macht, ermöglicht es, die Stärke der Turbulenz selbst aus Messungen der Dicke dieser gestörten Schicht zahlenmässig zu ermitteln.[1]) Die Werte, die auf diese Weise für den Austausch gefunden wurden, zeigen für die obere Reibungstiefe eine deutliche Abhängigkeit von der Stärke der erzeugenden Luftströme. Bei der unteren Reibungstiefe liegen nur wenig Bestimmungen vor, aber es zeigt sich, dass die Grössenordnung bei grösserer Geschwindigkeit nicht wesentlich von der Turbulenzstärke der Oberflächenströmung abweicht. Über das Mass der Turbulenz im Innern des Meeres weit entfernt von irgendwelchen Grenzflächen geben uns diese Bestimmungen keine Anhaltspunkte. Wir können nur vermuten, dass die Austauschgrösse der inneren Zirkulation weit geringer ist, als die der Grenzschicht. Die Möglichkeit, durch den Rauschelbach'schen Strommesser Meeresströmungen für ganz kurze Zeit-Elemente durch Registrierung ihrer inneren Struktur zu erfassen, gestattet vielleicht, die Turbulenzreibung direkt aus den Schwankungen der Strömung selbst abzuleiten. Die theoretischen Grundlagen für eine solche Bestimmung sind bereits vorhanden.[2])

[1]) Schmidt, W.: Der Massenaustausch in freier Luft und verwandte Erscheinungen. Probleme der kosm. Physik. Hamburg 1925. — Thorade, H.: Ungeordnete Bewegung und Mischung im Meere. Die Naturwissenschaften, Berlin, 1923.

[2]) Ertel, H.: Eine Methode zur Berechnung des Austauschkoeffizienten aus den Feinregistrierungen der turbulenten Schwankungen. Gerlands Beiträge zur Geophysik Bd. 25, Heft 3—4. 1930.

Arten der Turbulenz.

Dynamische Turbulenz (eddy viscosity)			Gravitionelle Turbulenz (convection)
Grenzflächenreibungs-turbulenz		Trägheitsturbulenz	↓ thermo-haline Konvektion
Oberflächenreibung	Bodenreibung	↓ zellulare Wellen	↓ labile Gleichgewichtszustände
Grössenordnung der Koeffizienten ($cm^{-1}\ g\ sec^{-1}$):			
etwa 1000—2000	etwa 300—400	etwa 5—20	etwa 5

Die Turbulenz im Meere unterscheidet sich etwas von jener Turbulenz, wie sie in technischen Wasserströmungen auftritt; denn im Meere ist stets eine mehr oder minder starke Schichtung im vertikalen Aufbau vorhanden, deren Stabilität der Turbulenz und Vermischung entgegenwirkt. Die Sache ist folgendermassen zu verstehen: Wenn eine Vermischung der vertikal übereinander gelagerten Schichten stattfinden soll, müssen Massenteilchen aus den unteren schwereren Schichten in die Höhe gehoben werden und Massenteilchen aus den oberen leichteren Schichten herabgesenkt werden. Beides erfordert Arbeitsleistung, die aus der äusseren Arbeit, die an der Wassermasse geleistet wird, entnommen wird. Diese äussere Arbeit ist als Arbeit gegen die Scheinreibung des Austausches diesem Austausch proportional. Es kommt nun ganz auf die Grösse der gegen die Schichtung zu leistenden Arbeit an. Ist diese Arbeit klein, dann bleibt Energie zur Unterhaltung der turbulenten Strömung übrig, überschreitet sie ein gewisses Mass, dann muss die Turbulenz erlöschen und es bleibt praktisch ein rest reibungsloses Gleiten der zwei Schichten übereinander übrig. Betrachtet man den Fall zweier homogener Körper mit den Dichten ϱ und ϱ', die sich übereinander mit einer Geschwindigkeitsdifferenz Δu bewegen, so muss im Grenzfall, wo der Austausch gerade aufhört, eine durch die Vermischung an der Grenzfläche bedingte minimale Höhe der Übergangsschicht vorhanden sein; in dieser Übergangsschicht gehen Geschwindigkeit und Dichte nahezu linear vom unteren zum oberen Wert über. Prof. Prandtl[1]) (Göttingen) hat für die Höhe dieser Grenzschichte h die interessante Formel

$$h = \frac{(\Delta u)^2}{2g} \cdot \frac{\varrho + \varrho'}{\varrho - \varrho'}$$

abgeleitet. Eine Prüfung an der Erfahrung ist noch nicht vorgenommen, doch scheint es die wenigen Beobachtungen, die vorliegen, der Grössenordnung nach zu bestätigen

[1]) Prandtl: Modellversuche und theoretische Studien über die Turbulenz einer geschichteten Flüssigkeitsströmung. Deutsche Forschung. 1930, H. 14. Hrsg. von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, Berlin 1930.

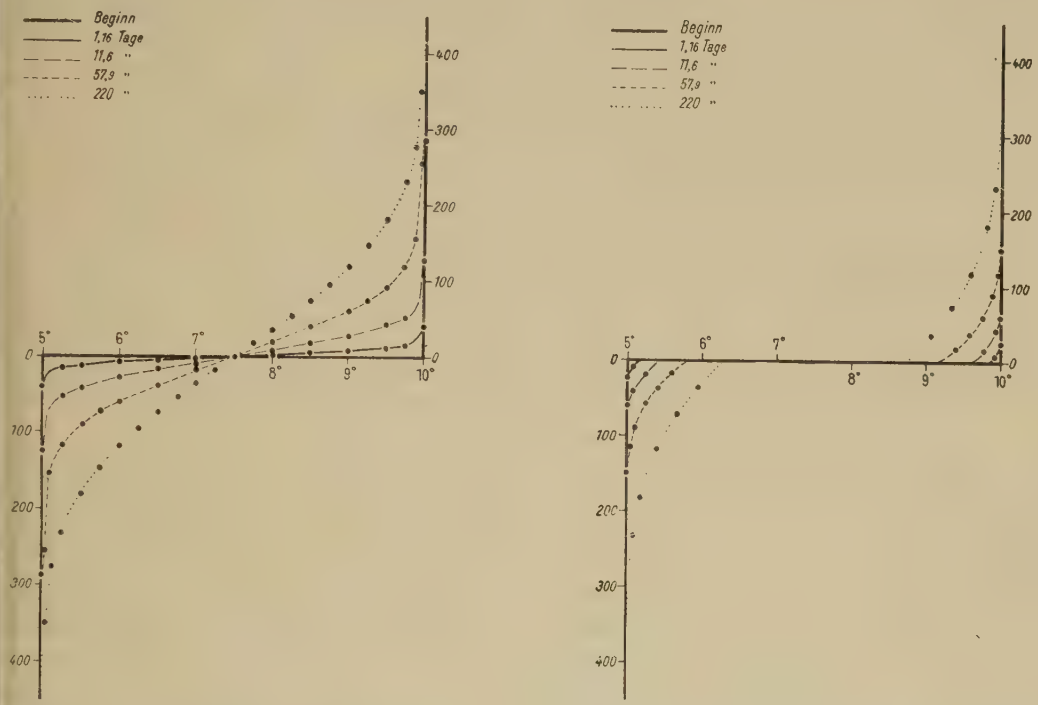
z. B. Bosporus[1]): $\varrho = 1{,}027$; $\varrho' = 1{,}013$; Δu etwa 120 cm/sec ergibt h zu etwa 10 m, während die Beobachtungen 7—10 m hierfür ergeben.

Wenden wir uns nun den Wirkungen der Turbulenz und den damit verbundenen Mischungsvorgängen zu, so ist vor allem auf die grundlegenden Untersuchungen von J. P. Jacobsen und W. Schmidt hinzuweisen, die die Bedeutung dieser Erscheinung für das Geschwindigkeitsfeld und den Ausgleich der Geschwindigkeitsunterschiede, sowie für die Verteilung der dem Wasser anhaftenden Eigenschaften in mannigfachster Weise dargetan haben. Nach dem ausführlichen Referate von Herrn Jacobsen selbst will ich mich in diesem Punkte ganz kurz fassen und nur Grundsätzliches erwähnen. Für die genaue quantitative Erfassung der Mischungsprozesse ist die mathematische Formulierung der Wirkungsweise der Turbulenz von grösster Bedeutung. Hier ist es von besonderer Tragweite, dass sich diese Wirkungsweise mathematisch in völlig analoger Weise darstellen lässt, wie die Erscheinungen der molekularen Wärmeleitung und Diffusion. Nur die vorkommenden Koeffizienten sind andere und die Grössenordnung derselben etwa 10000 mal grösser als die der physikalisch molekularen Prozesse. So bedingt die Turbulenz, die mit Vermischungen nach der einfachen Mischungsregel verbunden ist, ein Abwandern, einen Fluss der dem Wasser anhaftenden Eigenschaften in der Richtung des vorhandenen Gefälles dieser Eigenschaft, und zwar ist dieser Transport S proportional der Austauschgrösse, die die Lebhaftigkeit der Vermischung misst, und dem Gefälle der Eigenschaft selbst: $S = -A \frac{ds}{dz}$. Die Eigenschaft, um die es sich handelt, hat keinen Einfluss auf die Grösse des Austausches und für alle ist sie gleich gross. Jacobsen hat die Meinung vertreten, dass für das Abwandern der Bewegungsgrösse, mit der ein Ausgleich der Geschwindigkeit verbunden ist, der Austausch ein anderer ist als für das Abwandern anderer Grössen, wie z. B. Wärme, Salzgehalt, Plankton u. a. Es ist nicht unmöglich, dass tatsächlich ein Unterschied hierin besteht, dass es also 2 von einander allerdings nur wenig verschiedene Turbulenzgrössen gibt; aber wir wissen derzeit noch so wenig über die bei bestimmten Prozessen vorkommenden Werte des Austausches, dass nur zukünftige, systematische Untersuchungen, die aber sehr erwünscht sind, darüber Aufschluss geben können. Der Austausch ist auch keine Konstante, er wird von Schicht zu Schicht verschieden sein und grossen zeitlichen Schwankungen unterliegen. Aber hierüber sind ebenfalls unsere Kenntnisse recht bescheiden.

Die zeitliche Änderung einer Eigenschaft s an einem festen Orte, die von einer im Mittel horizontalen turbulenten Strömung bei einem vertikalen Gefälle der Eigenschaft $\frac{ds}{dz}$ bedingt ist, folgt bei konstantem Austausch der Beziehung $\frac{\delta s}{\delta t} = \frac{A}{\varrho} \frac{d^2 s}{dz^2}$ und ist damit identisch der Gleichung für die Wärmeleitung und die Diffusion in der mathematischen Physik. Dies berechtigt die Mischungsprozesse der Turbulenz mit den Bezeichnungen »Scheinleitung« der Wärme, »Scheindiffusion« für Gase usw. zu belegen, wir müssen aber bedenken, dass die Geschwindigkeit, mit der diese Prozesse ablaufen, viel-

[1]) A. Merz, Hydrographische Untersuchungen im Bosporus und Dardanellen. Bearbeitet von L. Möller. Veröff. d. Inst. f. Meereskunde, N. F. Reihe A, Heft. 18, Berlin, 1928.

nals grösser ist, als bei den Prozessen der molekularen Physik. Gerade hierin liegt ihre edeutung für die Dynamik der ozeanischen Erscheinungen. Ein Beispiel möge diese ichtigkeit illustrieren. Strömen am Anfang zwei in sich homogene Wassermassen, de- n Temperatur 10° bezw. 5° beträgt, aneinander vorbei, dann wird durch Wirbelbildung nd Turbulenz an ihrer Grenzfläche ein Austausch der Wärme eintreten, der zuerst harfe Sprung der Temperatur wird sich durch die Turbulenz an der Grenzschichte allmäh-



a) Auflösung der Grenzfläche zwischen Wasserkörper von 5° und 10° C bei momentanem Ausgleich an der Grenzfläche. (A etwa 5 cm^{-1} g sec^{-1}).

b) Auflösung der Grenzfläche zwischen Wasserkörper von 5° und 10° C bei teilweiser Erhaltung der Diskontinuitätsfläche. (A etwa 5 cm^{-1} g sec^{-1}, $h = 0{,}0002$).

b. 1. Verteilung der Temperatur in verschiedenen Zeiten nach Beginn des Auflösungsprozesses.

n auflösen in eine stetige Abnahme der Temperatur in einer endlichen Grenzschicht; wird von der Grenzschichte aus jede Wasserart für sich in ihrer Homogenität allmäh- h zerstört. Wie dieser Ausgleich der Temperatur bei einem Austausch 5 cm^{-1} g sec^{-1} tl·ch vor sich geht, zeigt die Abbildung 1. Links ist der Fall dargestellt, in dem an der skontinuitätsfläche ein momentaner Ausgleich der Temperatur erfolgt, rechts hinge- jener Fall, bei dem diesem Ausgleich ein gewisser Widerstand entgegengesetzt wird. n erkennt in beiden Fällen, wie die Diskontinuitätsfläche sich allmählich auflöst und ner grössere Partien jeder Wasserart von der Turbulenz erfasst werden. Die Tempe- ur ist hier als ein repräsentatives Element gewählt worden, wir hätten dafür

jede andere dem Mischungsgesetze gehorchende Eigenschaft des Wassers setzen können, wie zum Beispiel Salzgehalt, Gasgehalt, Gehalt an Plankton usw., soweit diese Eigenschaften nicht durch andere Prozesse gestört werden.

Jede turbulente Strömung sucht demnach bestehende Unterschiede in den dem Wasser anhaftenden Eigenschaften auszugleichen und mit der Zeit zum Verschwinden zu bringen. Da wir aber solche Unterschiede sowohl in vertikaler wie in horizontaler Richtung innerhalb des Meeres als stationäre Erscheinungen beobachten, muss durch andere Prozesse, die der Turbulenz entgegenwirken, die Ausbildung stationärer Zustände

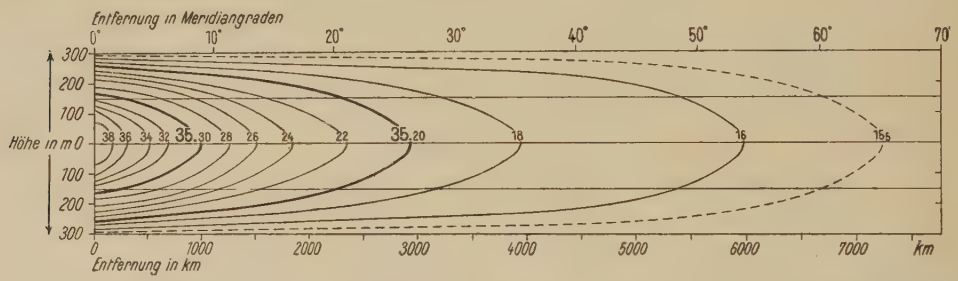


Abb. 2. Einbruch eines salzreicheren Wassers in einem salzärmeren Wasserkörper (s = 35,15 ‰). Verteilung des Salzgehaltes bei $A = 20\ \mathrm{cm^{-1}\ g\ sec^{-1}}$ und $v = 10$ cm/sec.

erzwungen werden. Zur obigen Beziehung kommt auf diese Weise noch ein Glied hinzu, das gestattet, $\frac{\delta s}{\delta t} = 0$ zu setzen. Diese Beziehung gibt dann stationäre Erscheinungen, die bei voller Berücksichtigung der Turbulenz möglich sind. Ein Beispiel für einen solchen Fall gibt Abbildung 2, die den Einbruch eines salzreicheren Wassers in einen salzärmeren Wasserkörper darstellt. Die Isohalinen sind hier stationär und bleiben in dieser Form erhalten, trotz der Strömung der Flüssigkeit. Die in jedem Element nach oben und unten infolge Mischung mit dem salzärmeren Wasser verschobenen Salzmengen werden von links durch den horizontalen Wassertransport wieder ersetzt, sodass sich der Zustand in jedem Punkt unverändert erhält. Diese Betrachtungsweise hat eine grosse Anwendungsmöglichkeit, nicht nur in der physikalisch-chemischen Ozeanographie, sondern wohl auch in der Biologie, und es ist nicht zu zweifeln, dass manche Erscheinungen in der Verteilung des Plankton nur auf diese Weise eine Erklärung finden können. Eine der wichtigsten Anwendungsgebiete betrifft wohl die Erklärung der vertikalen und horizontalen Verteilung von Temperatur und Salzgehalt im Weltmeer, die wir ja als stationär ansehen. Dass diese Verteilungen im innigen Zusammenhange mit der ozeanischen Zirkulation stehen, ist längs bekannt, dass aber Turbulenz und Mischung hier eine ausschlaggebende Rolle spielen, ist erst das Ergebnis neuerer Untersuchungen, die sich an die Beobachtungsergebnisse der »Dana«- und »Meteor«-Expedition knüpfen. Wie horizontale Advektion und Turbulenz zusammenwirken, um die Temperatur- und Salzgehaltsverteilung (Abb. 3 und 4) in der West- und Ostatlantischen Mulde, insbesondere im Antarktischen Zwischenstrom und im Tiefenstrom verständlich zu machen, habe ich letzthin Gelegenheit gehabt,

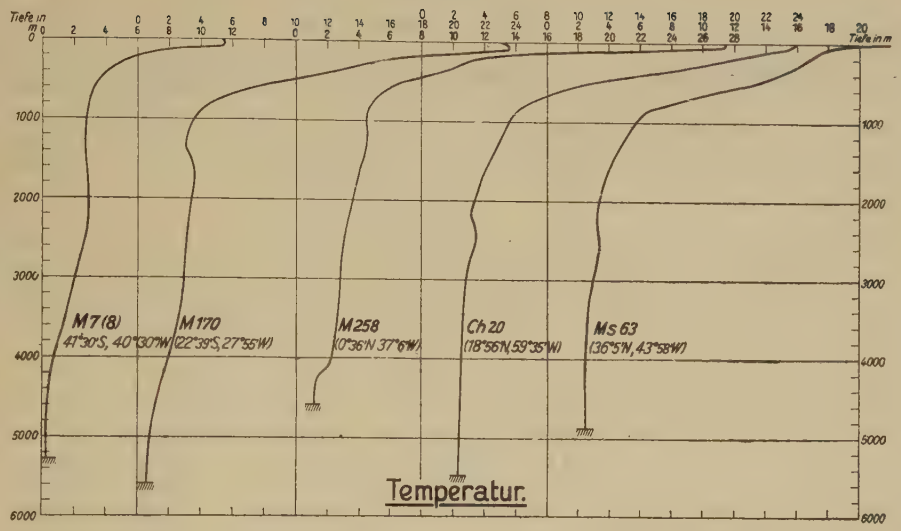


Abb. 3. Vertikale Verteilung der Temperatur im Atlantischen Ozean zwischen etwa 40° S. und 40° N.

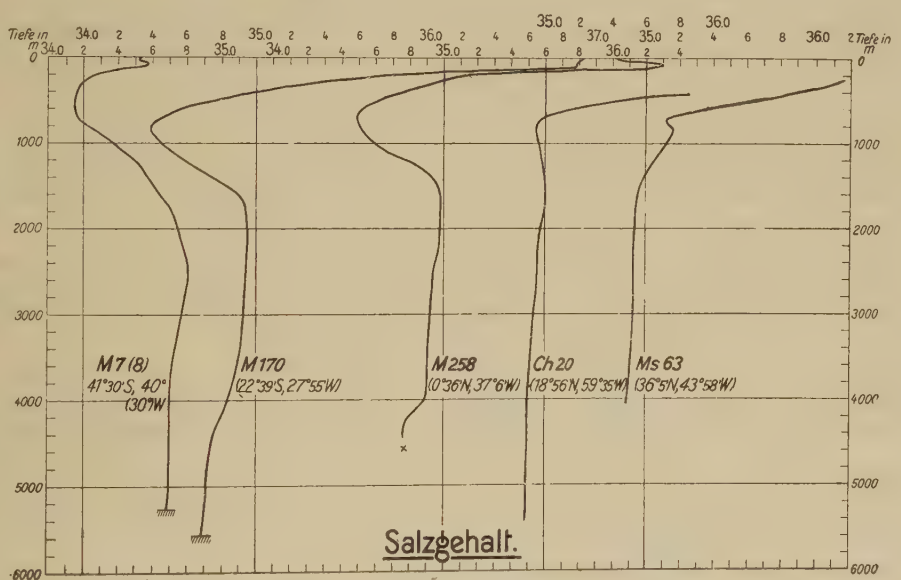


Abb. 4. Vertikale Verteilung des Salzgehaltes im Atlantischen Ozean zwischen etwa 40° S. und 40° N

was eingehender auseinander zu setzen.[1]) Ausführliche, systematisch gewonnene Reihenbeobachtungen gestatten so, Aufschluss zu gewinnen über die Geschwindigkeit und Richtung der ozeanischen Zirkulation, sowie über die Turbulenzstärke dieser Strömungen.

[1]) Defant, A.: Die vertikale Verteilung von Temperatur und Salzgehalt im Weltmeer. Zeitschr. Ges. f. Erdkunde zu Berlin. 1930. Nr. 1—2.

b. Die Mischung von Wasserkörpern im System $S = f(t)$.

Von

A. Defant und **G. Wüst.**

Eine besonders gute Methode, die Wirkung von Turbulenz- und Mischungsvorgängen zu erfassen, ist die nähere Auswertung der Beziehungskurven $S = f(t)$, welche also — jeweils für eine bestimmte Stationsvertikale — die Beziehung zwischen Temperatur und Salzgehalt darstellen. Helland-Hansen[1]) hat zuerst die grosse Konstanz dieser Beziehung innerhalb eines grösseren Meeresraumes erkannt und sie dazu verwendet, Normalkurven für die verschiedenen Regionen zu konstruieren und aus den kleinen Abweichungen der Beobachtungen von diesen Normalkurven — den Anomalien des Salzgehaltes — Schlüsse über die Herkunft und Ausbreitung der Wasserarten zu ziehen. Von verschiedenen Ozeanographen ist dann die Beziehung $S = f(t)$ für einzelne natürliche Meeresgebiete näher studiert worden, und insbesondere hat Jacobsen[2]) in seiner Bearbeitung des Beobachtungsmaterials der »Dana«-Expedition eine eingehende Analyse solcher Kurven für den Nordatlantischen Ozean gegeben. In dieser Untersuchung hat es Jacobsen wahrscheinlich gemacht, dass die physikalischen Ursachen für die Gesetzmässigkeit der Beziehung $S = f(t)$ in den Mischungsvorgängen liegen, und erkannt, dass die Kurven dazu dienen können, die Hauptwasserarten aufzufinden und das Mischungsverhältnis zwischen ihnen in den einzelnen Meeresgebieten zahlenmässig festzustellen. Auf die Gefahr hin, manches, was Jacobsen in dieser Arbeit schon dargelegt hat, zu wiederholen, wollen wir hier noch einmal auf diese Beziehung $S = f(t)$ zurückkommen und einige grundsätzliche Punkte über die Verbindung zwischen dieser Beziehung und der Mischung erörtern. Wir wollen hierbei jedoch nicht von den Beobachtungen selbst ausgehen, wie es Jacobsen tut, sondern vielmehr einige recht einfache Fälle des thermohalinen Aufbaus einerseits in den üblichen Vertikalkurven, also in den Systemen $t = f(z)$ und $S = f(z)$, wobei z die Tiefe bedeutet, andererseits in den Beziehungskurven, d. h. im System $S = f(t)$, darstellen. Darauf wollen wir die Änderungen des Kurvenverlaufs studieren, welche sich in den drei Systemen durch die Vermischung an den Grenzflächen der homogen angenommenen Wasserkörper einstellen. Grundlagen für diese Betrachtungen bieten die Arbeiten von W. Schmidt[3]) über den Massenaustausch in freier Luft und verwandte Erscheinungen und die Abhandlung A. Defants[4]) über die stabile Lagerung ozeanischer Wasserkörper.

[1]) Helland-Hansen, Bj.: Nogen hydrografiske metoder. Kristiania 1916.

[2]) Jacobsen, J. P.: Contribution to the hydrography of the North-Atlantic. The »Dana«-Expedition 1921—22, Kopenhagen 1929.

[3]) Schmidt, W.: Der Massenaustausch usw. Probleme der kosmischen Physik. Bd. 3. Hamburg 1925.

[4]) Defant, A.: Stabile Lagerung ozeanischer Wasserkörper. Veröff. Inst. f. Meereskunde. N. F., Reihe A., Heft 19. Berlin 1929.

Der einfachste Fall des thermohalinen Aufbaus ist der einer homogenen Wassermasse U ($t = 10°$, $S = 35{,}0\ ‰$). Eine solche wird in den Koordinaten-Systemen (Temperatur bezw. Salzgehalt — Tiefe), also in den üblichen Zustandskurven, dargestellt durch 2 vertikale Linien, die die Konstanz der Temperatur bezw. des Salzgehaltes angeben. Im System $S = f(t)$ wird sie durch einen einzigen Punkt vollständig und eindeutig festgelegt. Hat man es mit 2 homogenen Wasserkörpern U und Z zu tun (z. B.

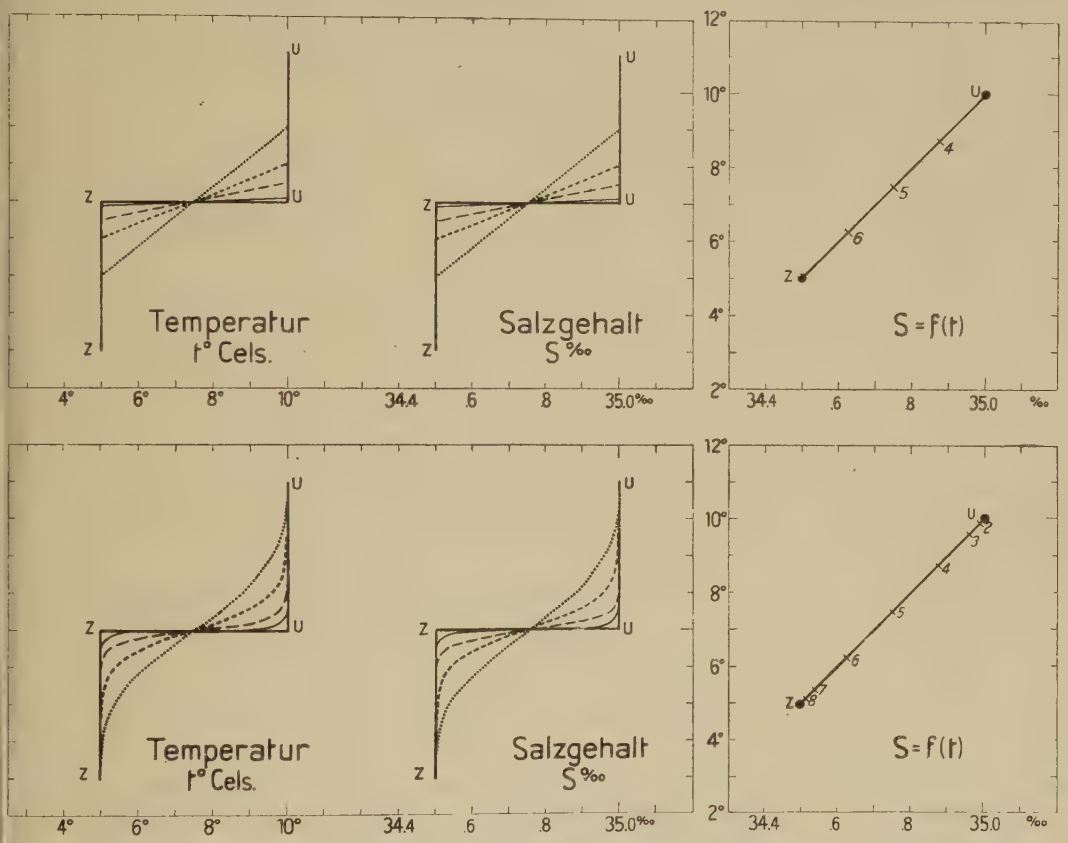


Abb. 5. Mischung von 2 homogenen Wasserkörpern [links in den üblichen Vertikalkurven $t = f(z)$ und $S = f(z)$; rechts im Systeme $S = f(t)$].

$= 10°$, $S_u = 35\ ‰$ und $t_z = 5°$, $S_z = 34{,}5\ ‰$, siehe Abb. 5), die je 400 m mächtig sei und in einer Tiefe von 500 m durch eine Diskontinuitätsfläche geschieden sind, so sei sie im ersten Koordinaten-System durch die zwei gebrochenen Kurven (in der Figur links oben) dargestellt. U-Z ist die Diskontinuitätsfläche. Im System $S = f(t)$ sind die zwei homogenen Wasserkörper durch die zwei Punkte U und Z festgelegt. Sind diese beiden Wasserkörper in Ruhe, so wird an der Diskontinuitätsfläche nur die molekulare Wärmeleitung und Diffusion wirksam sein. Die Grenzfläche erhält sich sehr lange Zeit,

ohne dass nennenswerte Schichten der angrenzenden Wasserkörper wesentliche Veränderungen in ihrem Aufbau erfahren. Haben sie aber eine relative Bewegung zueinander und sind die Strömungen turbulent, dann wird sich die Grenzfläche allmählich auflösen in eine mehr oder minder dicke Grenzschichte mit entsprechendem Abfall der Temperatur und des Salzgehaltes. Wir haben in der Figur die verschiedenen Stadien der Auflösung durch Einschaltung eines linearen Verbindungsstückes zwischen den zwei Wasserkörpern dargestellt. Wie äussert sich diese Mischungsschichte nun im Koordinaten-System $S = f(t)$? Es lässt sich leicht zeigen, dass bei Gültigkeit der einfachen Mischungsregel alle Wasserteilchen der Mischungsschicht derartige Temperaturen und Salzgehalte annehmen, dass sie in der Beziehung $S = f(t)$ auf der Geraden UZ zu liegen kommen. Wie stark auch die Mischung sein mag, alle Punkte kommen auf diese Gerade, nur die Tiefenmarken, die wir bei den einzelnen Punkten anschreiben können, verschieben sich auf ihr je nach dem Grade der Vermischung. Im extremen Fall, in dem die Vermischung bereits auf eine 400 m mächtige Grenzschicht übergegriffen hat, teilen die Tiefenmarken 4, 5, 6 die Strecke UZ in 4 gleiche Teile, d. h., das Wasser in 400 m besteht zu $\frac{3}{4}$ aus U-, zu $\frac{1}{4}$ aus Z-Wasser. In 500 m sind beide Komponenten im gleichen Anteil, in 600 m sind 75% Z- und 25% U-Wasser vorhanden. Geht die Mischung weiter, so wird die Übergangsschicht von einem zum anderen Wasserkörper grösser, aber die Gerade UZ bleibt und nur die Tiefenmarken 4, 5, 6 und neue, die hinzukommen, verschieben sich auf ihr.

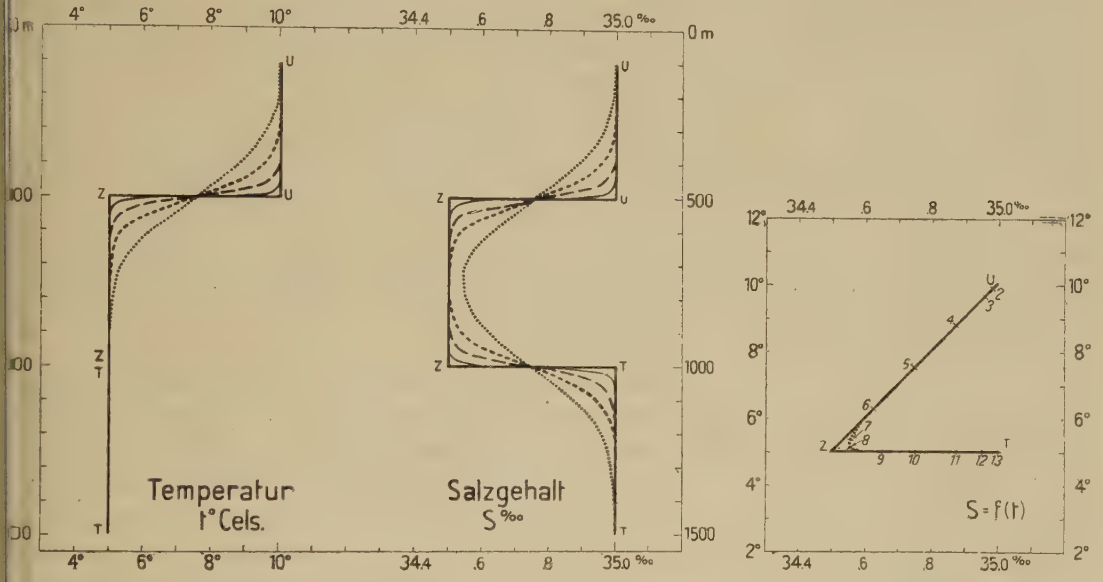
Der oben angenommene lineare Abfall von einem zum anderen Wasserkörper ist nicht ganz korrekt. Es lässt sich aber nach der früher mitgeteilten Beziehung (S. 37), wie wir gesehen, die allmähliche Auflösung einer Grenzfläche bei gegebener Turbulenzstärke der Strömungen genau verfolgen. Für zwei Wasserarten mit den Temperaturen von 10° und 5° ist sie in Abbildung 1 enthalten und in der Abbildung 5 links unten nochmals wiedergegeben. Die vier Kurven stellen den Zustand nach 1, 12, 58 und 220 Tagen dar und zeigen die durch Turbulenz hervorgerufene Auflösung der thermischen Sprungfläche. Da der Austausch unabhängig von der betrachteten Eigenschaft ist, erfährt auch ein Unterschied im Salzgehalt der beiden Wasserkörper einen Ausgleich und zwar ist dieser ganz analoger Form wie bei der Temperatur. Trägt man nun die verschiedenen Stadien der turbulenten Vermischung zwischen den beiden Wasserkörpern U und Z in das System $S = f(t)$ ein, so findet man wieder die Tatsache, dass alle diese Stadien durch die Gerade UZ dargestellt werden. Im extremen Fall, in dem die Sprungschicht von 200 bis 800 m reicht, sind im Diagramm die Tiefenmarken angeschrieben worden. Sie gestatten durch ihren Abstand von den Punkten U und Z den prozentualen Anteil der Komponenten für die einzelnen Tiefen zu ermitteln.

Die Mischung zwischen zwei Wasserkörpern ergibt somit im System $S = f(t)$ stets eine Gerade, welche die den homogenen Wasserkörpern entsprechenden Punkte miteinander verbindet. Dieses wichtige Ergebnis lässt erst völlig verstehen, warum die Beziehungskurven $S = f(t)$ in ausgedehnten Meeresräumen einen so übereinstimmenden Verlauf aufweisen, obgleich die Zustandskurven von Ort zu Ort variieren.

Der Fall der Mischung dreier Wasserkörper ist in Abbildung 6 wiedergegeben. Die drei Wasserkörper sind:

	Schichtentiefe	Temp.	Salzgehalt
U	100— 500 m	10°	35,0‰
Z	500—1000 m	5°	34,5‰
T	1000—1500 m	5°	35,0‰

Die Bewegung des Wasserkörpers Z in der Mitte sei entgegengesetzt jener der darüber und darunter liegenden Wassermassen U und T. Die Grösse des Austausches



bb. 6. Mischung von 3 homogenen Wasserkörpern [links in den üblichen Vertikalkurven $t = f(z)$ und $S = f(z)$; rechts im Systeme $S = f(t)$].

oll überall dieselbe sein (5 cm^{-1} g sec^{-1}). Die Auflösung der thermischen Grenzfläche in 00 m ist identisch mit der früher besprochenen. Die Auflösung der halinen Grenzflächen 500 m und 1000 m wird in ganz ähnlicher Weise vor sich gehen, nur tritt mit der Zeit er Moment ein, wo der mittlere Wasserkörper Z von den Mischungsprozessen in seiner anzen Mächtigkeit erfasst und allmählich aufgezehrt wird. Ein extremer Fall ist in der unktierten Linie schematisch dargestellt. Wie wirken sich nun diese Verhältnisse im oordinaten-System $S = f(t)$ aus? Die Mischung der drei Wasserkörper wird hier durch nen gebrochenen Zug von Geraden U Z T dargestellt. Der Punkt Z bleibt aller- ngs nur solange erhalten, bis auch das Kerngebiet des Zwischenwassers der Vermi- hung mit den Wasserteilchen der U- und T-Körper verfällt. Tritt dies ein, dann rückt er Punkt Z in den Schenkelwinkel hinein und die Beziehung $S = f(t)$ hat in Z keine pitze mehr, sondern verläuft hier abgerundet. Der Wendepunkt und die Drängung er Tiefenmarken in der Nähe der Krümmung bezeichnet das schon beeinflusste Kern- biet des Zwischenwassers Z, aber im wesentlichen bleibt die Vermischung der drei

Wasserkörper auch im fortgeschrittensten Stadium durch eine aus zwei geradlinigen Abschnitten bestehende Kurve *U Z T* dargestellt.

Diese Ergebnisse gestatten eine Anwendung auf die stationären ozeanischen Verhältnisse, in denen sicher die Vermischung eine bedeutende Rolle spielt, wenn man sich bewusst bleibt, dass das zeitliche Nacheinander, das wir bisher betrachteten, durch ein räumliches Nebeneinander ersetzt werden kann. Dies können wir aber ohne weiteres tun, wenn zur Erhaltung der stationären Zustände von der Seite stets das ersetzt wird, was durch die Turbulenz in vertikaler Richtung verschoben wird.

Zusammenfassend können wir das Ergebnis der allgemeinen Betrachtungen wie folgt formulieren: Überall dort, wo sich im Meere verschiedene, in ihren physikalisch-chemischen Eigenschaften stark voneinander abweichende Wasserkörper in verschiedenen Niveaus ausbreiten, haben wir eine grosse Konstanz der Beziehung $S = f(t)$ zu erwarten. Die Beziehungskurve muss dann aus einer gebrochenen, aus nahezu linearen Kurvenstücken zusammengesetzten Kurve bestehen. Die Wendepunkte bezeichnen die Kerngebiete der Wasserkörper, die linearen Stücke die Mischgebiete zwischen ihnen. Stärkere Abweichungen vom linearen Verlauf sind nur in der Nähe der Wendepunkte zu erwarten, da hier an der Bildung der Wassermassen drei Wasserkörper Anteil haben.

Die Analyse der tatsächlichen Beziehungskurven des Ozeans bestätigen nun in einer ganz überraschenden Weise die Ergebnisse unserer theoretischen Überlegungen. Die Kurven zeigen eine bemerkenswerte Konstanz in ausgedehnten Meeresgebieten, weisen ausgesprochene Wendepunkte auf, die sich an die Kerngebiete der Wasserkörper knüpfen, und zeigen in Grenzschichten eine ausserordentliche Annäherung an den linearen Verlauf. Wir vermögen aus ihnen Tiefenlage, Temperatur und Salzgehalt des Wasserkörpers eindeutig zu ermitteln und für alle Zwischentiefen den prozentuellen Anteil der Komponenten an der Vermischung festzustellen.

Als ein besonders überzeugendes Beispiel zeigen wir die Verhältnisse in der Westatlantischen Mulde zwischen 33° S. und 11° N. auf Grund der »Meteor«-Stationen. In diesem sich über 44 Breitengrade, also fast 5000 km erstreckenden Gebiete gehorcht der Aufbau des Meeres, wie unsere Beziehungskurven zeigen, demselben Grundgesetz: 5 Wasserkörper sind es, die sich in diesem ausgedehnten Gebiet ausbreiten und in Mischung treten: U, Z, T, B_N und B_S. Die genaue Fixierung dieser Wasserkörper geschieht nach den Beziehungskurven an den Grenzen des betrachteten Gebietes, dort also, wo die Vermischung noch nicht auf die Kerngebiete selbst übergegriffen hat, und zwar ermitteln wir die antarktischen Komponenten aus der südlichsten Kurve:

das subantarkt. Zwischenwasser Z mit t = 3,25° und S = 34,15‰
das antarkt. Bodenwasser B_S mit t = 0,4° und S = 34,67‰

während wir die nordatlantischen Komponenten

das nordatl. Tiefenwasser T mit t = 4,0° und S = 35,00‰
das nordatl. Bodenwasser B_N mit t = 2,5° und S = 34,90 ‰

der nördlichsten Station entnehmen. Als subtropisches Unterwasser U definieren wir die Wassermassen, welche in 100—200 m Tiefe, also an der untersten Grenze der Störungszone im Mittel auftreten

$$U \text{ mit } t = 18{,}0° \text{ und } S = 35{,}93‰.$$

Tragen wir die so definierten Wasserkörper als Punkte in jedes Diagramm $S = f(t)$ ein und verbinden wir sie durch Gerade, so erhalten wir eine konstante Beziehungskurve für alle geographischen Breiten des Gebietes. Diese aus Geraden zusammengesetzte, gebrochene Kurve repräsentiert den Idealfall, der dadurch gegeben wäre, dass bei der Ausbreitung der Wasserkörper in den Kerngebieten immer noch unverfälschte Wassermassen mit den in ihren Entstehungsgebieten charakteristischen Eigenschaften in genügender Menge vorhanden sind. Wir erkennen, dass dies in der Natur nicht immer bei allen 5 Wasserarten der Fall ist, stellen aber fest, dass die Abweichungen besonders in den linearen Kurvenstücken überraschend gering sind. Wir vermögen aus unseren Diagrammen für jede Tiefe einer jeden Station anzugeben, welche Wasserkörper und mit welchem Anteil dieselben an der Bildung der betr. Wassermasse beteiligt sind. Aus der Verschiebung der Tiefenmarken längs der Kurven können wir die Änderungen in der Tiefenlage der verschiedenen Kernmassen erkennen und wichtige Schlüsse über ihre Ausbreitung, d. h. über ihre Tiefenzirkulation ziehen. So finden wir z. B. unsere frühere Vermutung, dass sich das nordatlantische Bodenwasser über das antarktische hinwegschiebt, mit einer fast mathematischen Beweisführung bestätigt. Wir erkennen, dass B_N, das wir in 11° N. in 4500 m Tiefe antreffen, noch in 33° S. in seiner unverfälschten Zusammensetzung in 3500 m Tiefe anzutreffen ist. Andererseits finden wir unverfälschtes B_S in 5800 m Tiefe noch in 16° S. aber noch in

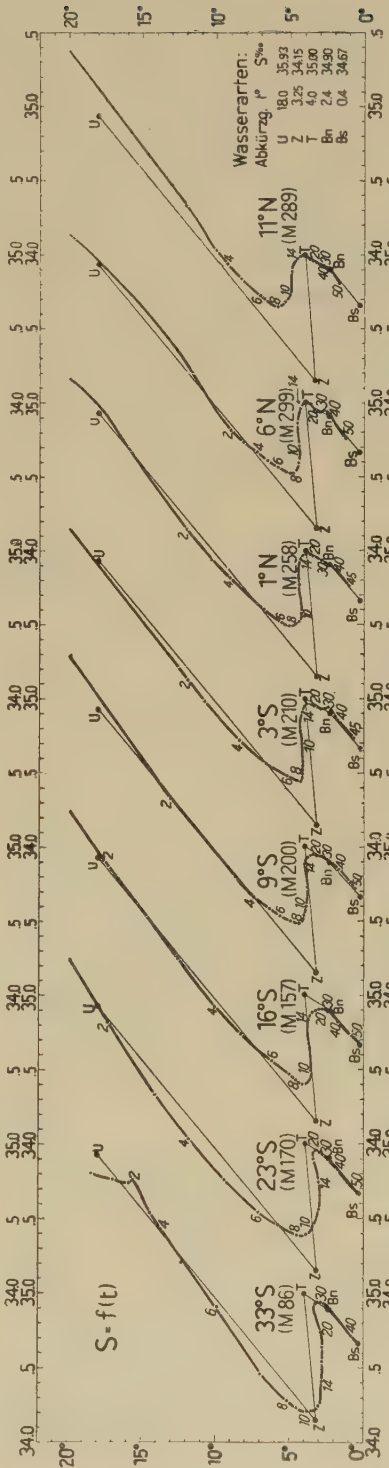


Abb. 7. Die Beziehung $S = f(t)$ in der Westatlantischen Mulde auf Grund der Stationen der Deutschen Atlantischen Expedition — M 258 usw. sind die Stationen des »Meteor«.

11° N. ist es mit rund 40% an der Zusammensetzung des Bodenwassers in 4000 m Tiefe beteiligt.

In den Schichten T, B_N und B_s deckt sich übrigens der tatsächliche Kurvenverlauf mit dem theoretischen fast völlig, ein Beweis dafür, dass diese drei Wasserkörper bei ihrer Ausbreitung in ihren Kernen immer noch Wassermassen der ursprünglichen Eigenschaft besitzen, dass also Austausch und Advektion hier sehr kleine Beträge aufweisen.

Stärkere Änderungen des Kurvenverlaufs finden wir im Bereich der Wassermasse Z, also im subantarktischen Zwischenwasser, das durch die seiner grösseren Geschwindigkeit entsprechenden stärkeren Turbulenz bald nach Verlassen seines Ursprungsgebietes schon in seinen Kernmassen durch Mischungsprozesse beeinflusst wird. So wird der Wasserkörper Z in Z', Z'' usf. übergeführt und die Beziehungskurve erleidet in diesem Kurvenabschnitt eine allmähliche Verschiebung. Jedoch in der Übereinstimmung der linearen Kurvenstücke UZ erkennen wir noch die Entstehung der Wassermassen Z', Z'' usf. aus dem ursprünglichen Wasserkörper Z.

Überblicken wir zusammenfassend, was wir derzeit über die Turbulenz der Meeresströmungen wissen, so ist zu konstatieren, dass wir vom Wesen der Turbulenz, die die Mischungsvorgänge im Ozean bedingt, zwar ein anschauliches Bild ihrer Ursachen gewonnen haben, dass wir manches über die Quellen dieser Turbulenz aussagen können, dass aber unsere derzeitigen Kenntnisse noch nicht in allen Punkten befriedigend sind. Nur durch streng systematisch zur Lösung besonderer Aufgaben angesetzte Untersuchungen kann diese Kenntnis weiter gefördert werden. Von der Intensität der Turbulenz kennen wir höchstens die Grössenordnung, und wir wissen immer noch wenig über ihre örtlichen und zeitlichen Schwankungen. Etwas besser sind wir über die Wirkung der Turbulenz orientiert. Die Erkenntnis, dass den Mischungsvorgängen eine grosse Bedeutung für die Deutung der ozeanischen Erscheinungen zukommt, ist ein grosser Fortschritt der neueren hydrodynamischen Betrachtungsweise der Erscheinungen. Es ist auch hier zu erwarten, dass die Verfolgung dieses Gedankens und seine Anwendung auf das ausgedehnte Material ozeanographischer Expeditionen uns in den Einblick der Ursachen mancher ozeanischer Erscheinungen, insbesondere der grossen ozeanischen Tiefenzirkulation, weiter bringen wird.

Summary.

The above treatment which presents, in expanded form, the subject matter of the address which Prof. Defant gave at the Scientific Hydrographic Meeting, comprises two parts. In the first part, a review is given of the different kinds of turbulence in the sea as well as of the sources which occasion this turbulence. Dynamic and thermohaline turbulence are discussed, and mention is made of the researches by Bjerknes and Solberg regarding free turbulence, which is an effect of inertia and which depends primarily on the instability of curved currents and only secondarily on friction. Further, an interesting formula indicated by Prof. Prandtl is commented upon: where the media are stably layered and flowing one above the other, this relates the minimal thick-

nes of the transition layer (in the limiting case of equilibrium) to the density and the velocity of both media. Finally, the effects of turbulence and associated mixing processes in the water are dealt with. Especially are the stationary phenomena arising under the influence of mixing processes fully considered.

In the second part, and with the assistance of Dr. G. Wüst, detailed evaluation of the relation: temperature—salinity, is given to serve the study of turbulence and mixing processes. In the first place, a theoretical study is made of the nature of this relationship when two or more homogeneous water bodies mix. It appears to be quite general that a great constancy of the relation $S = (t)t$ can always be expected, where water bodies markedly differing as to physico-chemical characteristics, move at various levels. The relation curve must then consist of a discontinuous line composed of almost linear elements. The corner points define the nuclei of the water bodies, the linear elements the mixing areas between them. Greater deviations from the linear course can be expected only in the neighbourhood of the inflecting points since here three water bodies participate in the forming of the water masses.

These results were applied to part of the material from the German Atlantic Expedition on board the "Meteor" (West-Atlantic through) and showed that the whole structure of the waters in this extended ocean can be explained relatively easily from the mixing of five clearly defined water masses. One gets hereby an idea of the oceanic circulation of the South-Atlantic ocean and of the importance due to the mixing processes in the sea.

II. DISCUSSION

1. Professor **Rolf Witting** pointed out that the study of the mixing phenomenon by laboratory work was almost impossible, because the order of magnitude was quite another to that in nature. The determinations of the mixing-coefficient from existing observations in the sea were difficult, as these observations were generally made for other purposes at stations distant in space and time. He suggested that this international cooperation should try to study the variations at the sides of an "infinitesimal parallelipipedon" in the sea. Four ships should lie anchored in a quadrate, this quadrate being so small that linear interpolation from station to station should be admissible, perhaps with a fifth ship in the middle, and continuous observations of currents and the common oceanographical elements should be carried out for a week. This material — the depths being very carefully determined — would allow us to follow the changes within the small parallelipipedon and so the mixing.

2. Professor **E. van Everdingen**:— "The deep-sea-expedition of the 'Willebrord Snellius'."

As an example of the influence of mixing phenomena on sub-surface temperatures, I should like to draw attention to some results of the Dutch deep-sea-expedition in the East-Indian Archipelago, communicated by our colleague Van Riel, one of the Dutch

delegates in the Council. In the first place I give some figures indicating the depth at which the minimum temperature occurs, which is always considerably below the depths of the "threshold".

Celebes-Sea (1600).		Sulu-Sea (270).	
1750 m	t = 3.69°	500 m	t = 11.00°
2500 m	t = 3.58° (Minimum)	1100 m	t = 10.07°(Minimum)
5000 m	t = 3.83°	4400 m	t = 10.51°

In the second place a table indicating the increase of temperature below the level of minimum temperature indicates, that only the deepest layers show the calculated adiabatic increase of temperature, in the upper layers the increase is diminished by mixing phenomena.

Increase of Temperature in Thousandths of Degrees.

Locality	Minimum-Temperature 0° C.	Depth m	Depth increased by 250 m	750 m	1250 m	1750 m	2250 m	2750 m	3250 m
Sulu-Basin	10.07	1100	15	40	60	65	75	85	90
Aru-deep.....	3.895	2200	5	25	30	..	..	..	..
Celebes-Basin.....	3.58	2500	5	25	45	65	70	..	..
Sawu-Basin	3.39	2250	15	20	..	..	..	..	..
Timor-Basin.....	2.77	2380	25	..	..	..	..	..	..
Batjan-deep.....	2.05	3000	20	55	50	..	..	..	..
Java-deep.....	1.17	4300	10	45	55	..	..	..	..

3. Professor **A. Defant** begrüsst den Vorschlag von Professor Wittig, eingehende und streng vergleichbare ozeanographische Messungen auf einem angenähert "infinitesimalen Parallelepiped" auszuführen und glaubt, dass man dadurch gewiss das notwendige Beobachtungsmaterial zum Studium der Mischungsprozesse im Meer gewinnen kann. Die Beobachtungen müssten aber alle Faktoren umfassen und mit einheitlichen Instrumenten durchgeführt werden, um der Forderung der Vergleichbarkeit zu genügen. Die Gewinnung eines solchen Materials fällt gewiss auch in die Aufgaben des internationalen Rates für die Erforschung der Meere.

Der holländischen Tiefsee-Expedition auf dem "Willebrord Snellius" unter der Leitung von Van Riel sind wir zu grossem Dank verpflichtet für die erstmaligen Feststellungen der vertikalen Temperaturverteilung in den ostindischen Tiefseegräben durch unmittelbare Tiefenserien. Das gewonnene Material wird sich sicherlich auswerten lassen zur Klärung der Frage nach den labilen Gleichgewichtszuständen innerhalb der Wassermassen in den Tiefseegräben und des Einflusses der inneren Erdwärme bei ihrer Erzeugung und Erhaltung.

C.

CARBONIC ACID AND p_H

REPORTS

1. Die Kohlensäurefaktoren des Meerwassers I.

Von

Kurt Buch,

Institut für Meeresforschung, Helsingfors, Finnland.

1. Überblick.

Die Kohlensäureforschung im Meere birgt noch manche ungeklärte Probleme. Das Arbeitsfeld auf diesem Gebiete können wir in zwei Hauptgruppen einteilen. Die eine bezweckt durch Laboratoriumsuntersuchungen entweder auf theoretischer Basis oder auch rein empirisch, den quantitativen Zusammenhang der verschiedenen vom Kohlensäuregehalte des Meeres abhängigen Grössen festzustellen. Die andere sucht diese Grössen, welche wir nach dem Vorschlage von Br. Schulz kurz Kohlensäurefaktoren nennen, in Beziehung zu den hydrographischen, biologischen u. a. Verhältnissen im Meere *in situ* zu bringen. Eine erfolgreiche Forschung letzterer Art ist nur möglich nach Klarlegung der Fragen erstgenannter Art.

Vorliegende Arbeit bezweckt eine kurze Übersicht darüber zu geben, was wir auf Grund früherer Veröffentlichungen sowie auch einiger neuer hier mitgeteilter experimenteller Daten über die gegenseitigen Beziehungen der Kohlensäurefaktoren im Meerwasser wissen.

Die ersten quantitativen Untersuchungen über die Kohlensäurefaktoren, auf der Anwendung des Massenwirkungsgesetzes fussend, sind die zu fast gleicher Zeit erschienenen von J. F. McClendon, C. C. Gault und S. Mulholland, sowie von K. Buch (5). Diese Untersuchungen umfassten experimentelle Bestimmungen von Totalkohlensäure, Kohlensäuretension, Wasserstoffionenkonzentration sowie teilweise von Alkalinität und führten zur Feststellung zunächst eines empirischen Zusammenhanges dieser Grössen, nach welchem zwei derselben berechnet werden können, wenn die zwei übrigen bestimmt sind, und es wurde hierbei von Buch auch der praktische Zweck verfolgt, die in einfacher Weise zu bestimmenden Faktoren Alkalinität und H·-Konzentration zur Berechnung der übrigen zu benutzen. Da durch die Feststellung dieser Grössen das ganze System festgelegt ist, sind wir prinzipiell im Stande, mit diesen zwei Bestimmungen nicht nur die genannten sondern auch alle übrigen im Zusammenhang mit denselben stehenden Grössen, vor allem die Konzentrationen der verschiedenen Molekyl- und Ionenarten der Kohlensäure festzustellen. Die miteinander verglichenen Resultate beider erwähnten Arbeiten ergaben Übereinstimmung im Verlauf mit systematischen Differenzen, die der

verschiedenen Beschaffenheit der untersuchten Wasser zuzuschreiben sind. McClendon und Mitarbeiter untersuchten Ozeanwasser (Tortugas Florida), Buch salzarmes Wasser der inneren baltischen Gewässer. Versuche, die empirisch gewonnenen Resultate durch Anwendung der Massenwirkungsgleichungen auf die elektrolytische Dissoziation der Kohlensäure rein theoretisch zu deuten, gaben die theoretisch zu erwartenden Verhältnisse wieder, bei beiden Autoren jedoch mit systematischen Abweichungen, die an der Hand der klassischen Theorie von *Arrhenius* nicht sicher gedeutet werden konnten. 1926 veröffentlichte E. M. Kreps eine Untersuchung über den quantitativen Zusammenhang von Totalkohlensäure, Alkalinität und p_H, wobei er teils künstliches, teils Meerwasser aus den arktischen Gewässern des Kola-Fjords benutzte. Die Salzgehalte variierten zwischen 10 und 33,5 ‰, lagen also zwischen den von den zuerstgenannten Forschern angewandten, weshalb Kreps sich nicht direkt ihrer Resultate bedienen konnte. Auch Kreps begnügte sich damit, die Zusammenhänge empirisch in graphischer Form darzustellen. Leider ist in der in deutscher Sprache zugänglichen Abhandlung keinerlei Zahlenmaterial gegeben, das einen Vergleich mit den anderen Arbeiten ermöglicht hätte.

Ein weiterer Versuch, die Kohlensäurefaktoren in Naturwässern theoretisch zu erfassen, ist in späterer Zeit von J. T. Saunders gemacht worden unter Einführung der Ionenaktivitätshypothese, nach welcher sämtliche gelöste Salze vollständig in Ionen dissoziiert sind. Die von ihm angewandte und seiner Meinung nach auch für Meerwasser gültige Gleichung reimt sich jedoch nicht gut mit den experimentellen Resultaten McClendon's zusammen. Saunders will die Ursache hierzu in systematischer Fehlerhaftigkeit der CO_2-Tensionsbestimmungen von McClendon suchen. Indessen erweist es sich, dass die in vorliegender Arbeit (siehe Seite 17) mitgeteilten Bestimmungen, die vollständig unabhängig und in anderer Weise als von McClendon sowie vor dem Erscheinen der Arbeit von Saunders ausgeführt sind, verhältnismässig gut mit den Resultaten von McClendon übereinstimmen. Es ist folglich auch möglich, dass die Unstimmigkeiten mit der Theorie in Saunders Darstellungsweise dieser Theorie gesucht werden können. Darüber näheres im folgenden Abschnitt. Abweichungen von theoretisch zu erwartenden Verhältnissen sind auch von anderen Forschern beobachtet und zum Gegenstand von Untersuchungen gemacht worden. Dieselben haben auch eine Diskussion darüber hervorgerufen, inwiefern das Kohlensäuregleichgewichts-System im Meere merkbar von anderen schwachen Elektrolyten beeinflusst wird. Zu dieser Frage äussern sich Henderson und Cohn sowie Laurence Irving, die sie in positiver Richtung beantworten. Saunders beantwortet sie negativ. Wie weiter unten gezeigt wird, können die Resultate, auf die Irving sich stützt, zum Teil auch anders gedeutet werden, weshalb wir bisher auch diese Frage als noch offenstehend betrachten müssen. Insgesamt lassen die angeführten Arbeiten erkennen, dass gerade die theoretische Behandlung des experimentellen Materials die Hauptschwierigkeiten bereitet hat, und zwar, obwohl die Kohlensäure eine der physikalisch-chemisch am eingehendsten untersuchten und am besten gekannten Stoffe ist. Natürlich ist es nicht die Kohlensäure selbst sondern die mannigfaltigen anderen Stoffe im Meere und deren Einwirkung auf die Kohlensäure die diese Schwierigkeiten bereitet haben. Es wurde demnach als notwendig betrachtet, die theoretische Behandlung der Kohlensäurefaktoren einer erneuten Prüfung zu

unterziehen unter besonderer Berücksichtigung der übrigen Elektrolyte des Wassers, in der Hoffnung, den bisher gewonnenen Resultaten eine sicherere Deutung geben zu können, sowie hierauf fussend zu einer klareren Formulierung der Probleme und der weiter einzusetzenden Untersuchungen zu gelangen. Anschliessend hieran ist auch eine kurze Behandlung der der Messung zugänglichen Faktoren und eine Besprechung der neueren Messmethodik vonnöten. Als experimenteller Beitrag werden im Abschnitt 5 einige bisher nicht veröffentlichte Versuchsreihen angeführt, die Bestimmungen von Alkalinität, Totalkohlensäure, Kohlensäuredruck und $H^{\cdot}$-Konzentration mit Nordseewasser enthalten und die einige Jahre nach den Untersuchungen von McClendon (aber zufolge der Kriegsisolation ohne Kenntnis der letzteren) ausgeführt wurden. Zum Schluss wird an der Hand der gewonnenen Resultate eine Übersicht noch zu beantwortender Fragen nebst einer Planlegung weiter einzusetzender Untersuchungen angeführt.

2. Theoretische Behandlung des Kohlensäuresystems.

Die Kohlensäure ist im Wasser in Form von 1) unhydratisierten CO_2- und 2) hydratisierten H_2CO_3-Molekylen zugegen, ferner in Form von 3) HCO_3'- und 4) CO_3''-Ionen. Die Konzentrationen der hydratisierten und unhydratisierten Molekyle stehen in konstantem Verhältnis zu einander. Der hydratisierte Anteil beträgt nur etwa $^1/_{10}$ % des unhydratisierten. Der Einfachheit halber reden wir im folgenden nur von der Summe der beiden und bezeichnen dieselbe, um Verwechslung mit dem CO_2 im Gasraume zu vermeiden, mit H_2CO_3. Diese freie gelöste Kohlensäure H_2CO_3 steht im Austausch mit dem Kohlendioxyd im Gasraume und folgt dem Henry'schen Gesetze, wie von K. Buch (6, 7) experimentell erwiesen, bis zu den geringsten messbaren Konzentrationen herab.

Zur Berechnung der elektrolytischen Dissoziation der Kohlensäure wenden wir die Massenwirkungsgleichungen der ersten und zweiten Dissoziationsstufe der Kohlensäure an. Zu beachten ist hierbei der Einfluss der neutralen Salze. Dieselben sind den neueren Anschauungen gemäss vollständig ionisiert, so also auch die Salze der Kohlensäure selbst. Zufolge der interionischen Kräfte, deren Theorie eingehend von Milner, Bjerrum, Debye und Hückel u. a. behandelt worden ist, sind indessen nicht sämtliche Ionen bzw. Molekylarten am Gleichgewichte (also bei Verschiebung desselben an der Reaktion) aktiv beteiligt, sondern nur ein gewisser Bruchteil derselben, den wir die Aktivität nennen. Wir bezeichnen letztere mit a, versehen mit einem die reagierende Stoffart angebenden Index, die Totalkonzentration derselben mit c. Das Verhältnis $\frac{a}{c} = \gamma$ nennen wir den Aktivitätskoeffizienten.

Wir benutzen dann als Ausgang folgende Gleichungen und Konstanten

1) $$\frac{a_H \cdot a_{HCO_3'}}{a_{H_2CO_3}} = K_1 = 3{,}06 \cdot 10^{-7} \quad (t = 18°)$$ Warburg (43)

2) $$\frac{a_H \cdot a_{CO_3''}}{a_{HCO_3'}} = K_2 = 5 \cdot 10^{-11} \qquad (t = 18°)$$

oder logarithmiert, wenn wir $-\text{Log}\, a_H = pa_H$ und $-\text{Log}\, K = p_K$ setzen:

1a) $$pa_H - \text{Log}\, a_{HCO_3'} + \text{Log}\, a_{H_2CO_3} = p_{K_1} = 6{,}514$$

2a) $$pa_H - \text{Log}\, a_{CO_3''} + \text{Log}\, a_{HCO_3'} = p_{K_2} = 10{,}3.$$

Die in den Gleichungen angegebenen Aktivitätszahlen können teils analytisch ermittelt werden, teils müssen sie berechnet werden.

Die Wasserstoffionenaktivität ergibt sich aus einer der üblichen Verfahrungsweisen zur Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration oder Wasserstoffionenzahl. Leider fällt das, was man durch dieses Verfahren erhält, nicht genau mit dem, was wir mit Wasserstoffionenaktivität bezeichnen, zusammen. Sämtliche Methoden stützen sich auf die elektrometrische Bestimmung der elektromotorischen Kraft einer mit Wasserstoff beladenen Platinelektrode, getaucht in die Wasserstoffionen enthaltende Untersuchungslösung. Aus der gemessenen Voltzahl wird unter Anwendung teilweise konventioneller Konstanten die Wasserstoffzahl p_H berechnet, die so den Charakter einer Rechengrösse erhält. Aus dieser Grösse haben vor allem Bjerrum und Mitarbeiter versucht die Aktivität a_H (bzw. deren negativen Logarithmus pa_H) zu ermitteln. U. a. haben Bjerrum und Gjaldbaek (2) unter gewissen Bedingungen die Beziehung

$$p_H + 0{,}048 = pa_H$$

erhalten. Da die Differenzzahl jedoch nicht unter allen Bedingungen unveränderlich ist, verfahren wir im folgenden praktisch so, dass wir

3) $$pa_H = p_H$$

setzen und statt dessen mit etwas zu niedrigen Werten von p_{K_1} bzw. p_{K_2} operieren. Wenn zukünftig pa_H sicherer bestimmt werden kann, so korrigieren wir demgemäss die Konstanten.

Die Aktivität der freien Kohlensäure $a_{H_2CO_3}$ erhalten wir durch die Bestimmung der Kohlensäuretension p_{CO_2} des Wassers. Geben wir letztere in Zehntausendstel Atmosphären an, so ist

(4) $$a_{H_2CO_3} = \frac{p_{CO_2} \cdot f \cdot 10^{-3}}{22{,}4} \text{ Mol/}l,$$

wo f den Absorptionskoeffizienten oder die in 1 L. Wasser gelöste Anzahl cm³ Kohlendioxyd (0° 760 mm) bedeutet, die im Gleichgewicht mit einem atmosphärischen Gehalte von 1 cm³ CO_2 in 10 L. Luft steht. f ist mit grösster Genauigkeit für verschiedene Temperaturen und $NaCl$-Gehalte von Chr. Bohr bestimmt worden, und für unsere Zwecke am bequemsten in der Zusammenstellung von Fox zugänglich.

Die Aktivitäten der HCO_3'-bzw. CO_3''-Ionen sind nicht direkt bestimmbar. Wir müssen sie aus den entsprechenden Totalkonzentrationen $c_{HCO_3'}$ bzw. $c_{CO_3''}$ gemäss

5) $$a_{HCO_3'} = \gamma_1 \cdot c_{HCO_3'}$$

6) bzw. $$a_{CO_3''} = \gamma_2 \cdot c_{CO_3''}$$

ableiten. Hierzu benötigen wir wiederum der Kenntnis der entsprechenden Aktivitätskoeffizienten γ_1 und γ_2. Letztere sind für niedrige Konzentrationen nach den Ausführungen von Debye und Hückel sowie Bjerrum berechenbar. Für höhere Konzentrationen, oder für den Fall, dass, wie im Meerwasser, andere Salze in höheren Konzentrationen zugegen sind, versagen alle abgeleiteten Gleichungen und wir sind gezwungen, dieselben empirisch an der Hand experimenteller Untersuchungen festzustellen.

Die Gleichung 1a können wir nun in folgender Form schreiben

7) $$p_H - \underbrace{\text{Log } c_{HCO_3'} - \text{Log } \gamma_1}_{\text{Log } a_{HCO_3'}} + \underbrace{\text{Log } p_{CO_2}^{(\text{Atm. } 10^{-4})} + \text{Log } f - \text{Log } 22400}_{\text{Log } a_{H_2CO_3}} = p_{K_1}$$

oder

7a) $$p_H - \text{Log } c_{HCO_3'} + \text{Log } p_{CO_2}^{(\text{Atm. } 10^{-4})} + \text{Log } f - 4{,}35 = p_{K_1} + \text{Log } \gamma_1 = p_{K_1'}.$$

Die dem Dissoziationsexponenten $p_{K_1'}$ entsprechende Konstante $K_1' = \frac{K_1}{\gamma_1}$ ist die »reduzierte« oder »apparente« Dissoziationskonstante der ersten Dissoziationsstufe. Sie variiert mit der totalen Konzentration an Salzen also mit dem Salzgehalte und die Feststellung derselben sowie ihre Abhängigkeit vom Seesalzgehalte, müssen wir als die nächste Aufgabe unserer Kohlensäureuntersuchungen im Meerwasser bezeichnen.

Für unendlich verdünnte Lösungen ($\gamma_1 = 1$) erhält die *Gl.* 1a bei 18° ($f = 0{,}0927$) die Form

8) $$p_H = 11{,}90 + \text{Log } c_{HCO_3} - \text{Log } p_{CO_2}^{(\text{Atm } 10^{-4})}$$

oder

8a) $$p_H = 10{,}78 + \text{Log } c_{HCO_3} - \text{Log } p_{CO_2}^{(\text{mm } Hg)}.$$

Für Natriumbikarbonat in einfach zusammengesetzter Salzlösung hat man empirisch einfache Gleichungen für die Abhängigkeit der apparenten Dissoziationskonstanten von der Salzkonzentration gefunden. So erhielten Hastings und Sendroy als Resultat einer Serie von p_{CO_2} und p_H-Bestimmungen in $NaHCO_3$-Lösungen, versehen mit variierenden Gehalten an $NaCl$ für 38° die Abhängigkeit

$$p_{K_1'} = 6{,}33 - 0{,}5\sqrt{\mu}$$

und in einem Karbonat-Bikarbonatgemisch

$$p_{K_2'} = 10{,}22 - 1{,}1\sqrt{\mu}.$$

Hier bedeutet μ die »Ionenstärke« d.h. die halbe Summe derjenigen Produkte, die man erhält, wenn die Konzentrationen sämtlicher Ionengattungen mit den Quadratwurzeln ihrer Valenz-Zahlen multipliziert werden.

Eine nach dieser Definition ausgeführte Berechnung der »Ionenstärke« im Meerwasser ergab eine einfache Relation zum Salzgehalte:

$$\text{Ionenstärke } \mu = 0{,}02 \times \text{Salzgehalt } {}^{0}/_{00}.$$

Da der Aktivitätskoeffizient nicht von der Temperatur abhängt, wären Hastings und Sendroys Gleichungen principiell auch für 18° unter Benutzung der für diese Temperatur geltenden Werte für p_{K_1} und p_{K_2} anwendbar. Die genannten Forscher räumen jedoch ein, dass diese Gleichungen nicht für grössere Ionenstärken als 0,18 zutreffend sind. Die Ionenstärke des Meerwassers (35 ‰) beträgt jedoch 0,7. Experimentell hat sich ergeben, dass weder ein Wasser von hohem noch eines von niedrigem Salzgehalt ($\mu = 0{,}18$) sich diesen Gleichungen anpasst. J. T. Saunders hat für äusserst salzarme Naturwasser, Quell- und Wasserleitungswasser, die Gleichung

$$p_H = 10{,}70 - 0{,}53 \sqrt[3]{c} + \text{Log} \frac{Bikarbonat}{p_{CO_2}^{(\text{mm } Hg)}}$$

anwendbar gefunden.

Diese Gleichung ist, da »Bikarbonat« mit $c_{HCO_3'}$ identisch ist, dieselbe wie 8a, versehen mit einem den Neutralsalzen Rechnung tragenden Zusatzglied $0{,}53 \sqrt[3]{c}$, wo c die Total-Konzentration der Salze bedeutet. Saunders meint, dieselbe sei auch für Meerwasser zutreffend, findet aber, wie schon erwähnt, keine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Resultaten von McClendon. Je alkalischer das Wasser um so grösser ist die Abweichung. Dies Verhältnis braucht aber nicht, wie Saunders vermutet, auf Fehlern in den Tensionsbestimmungen McClendons zu beruhen, sondern ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass die Gleichgewichtsverschiebungen der Kohlensäurefaktoren sich nicht in dieser einfachen Form darstellen lassen. Erstens leiten Debye und Hückel für konzentriertere Salzlösungen bedeutend kompliziertere Ausdrücke als obige für die Abhängigkeit der Aktivität von der Konzentration ab. Zweitens hat Saunders die Konzentration der normalen Karbonate oder CO_3''-Ionen vollständig ignoriert. Für das im Meere vorkommende p_H-Gebiet bis $p_H = 8{,}4$ wäre dies auch berechtigt, wenn die für verdünnteste Lösungen gültigen Konstanten anwendbar wären. Nun äussert sich die Wirkung der neutralen Salze in einer Vergrösserung des Zahlenwertes der apparenten Dissoziationskonstante, d. h. die Säure ist scheinbar stärker geworden. Vergl. hierüber die Darstellung von L. Michaelis (30). Die Beeinflussung von K_2 ist, wie die Resultate der in Abschnitt 5 angeführten Versuche andeuten, grösser als die von K_1, oder K_1' und K_2' liegen einander so viel näher als K_1 und K_2, dass wir die CO_3''-Ionen im p_H-Gebiet des Meerwassers nicht mehr vernachlässigen dürfen.

In übersichtlicher Weise lassen sich die Verhältnisse graphisch in Gestalt der Kurvenbilder in Fig. 4 darstellen. Die Kurven I und II stellen die relativen in Prozenten des totalen CO_2-Gehaltes angegebenen Konzentrationen der in den Fel-

dern zwischen den Kurven eingezeichneten Molekyl- und Ionengattungen in ihrer Abhängigkeit von p_H dar, geltend für unendliche Verdünnung. Durch Zusatz von Neutralsalzen werden die Kurven nach links verschoben. Die Kurven IA und IIA sind aus den Messresultaten an zwei Wasserproben von 34,5 bzw. 27,4 ‰ Salzgehalt (Abschnitt 5, Tabelle 1) berechnet.

Der Messbereich, gelegen im ausgezogenen Teile der Kurven, umfasst ungefähr die äussersten Grenzen des p_H-Gebietes, die im Meere vorkommen. Bei $p_H = 7{,}6$ beträgt gemäss diesen die CO_3''-Konzentration ca. 5 % und bei $p_H = 8{,}3$ ca. 14 %, also ein experimenteller Beleg dafür, dass sie nicht, wie SAUNDERS vermutet, vernachlässigt werden darf. Die Beträge der horizontalen Verschiebung der Kurven drücken die Werte von Log γ_1 bzw. Log γ_2' aus[1]), und wir sehen also, dass die oben gestellte nächste Aufgabe der Kohlensäureuntersuchungen in dieser Darstellungsweise in der Feststellung der Lage dieser Umsatzkurven bei verschiedenen Salzgehalten besteht. Die experimentellen Untersuchungen, die zur Erreichung dieses Zieles führen, bestehen in Bestimmungen von p_H, p_{CO_2}, Totalkohlensäure bzw. Alkalinität (siehe weiter unten). Nur dürfen wir uns nicht, wie es bisher geschah, auf das kleine im Meere vorkommende p_H-Gebiet beschränken, sondern die Messungen müssen den grössten Teil der Kurvenverlaufe I und II umfassen.

Die Berechnung von $c_{H_2CO_3}$, $c_{HCO_3'}$ und $c_{CO_3''}$ aus den genannten analytisch bestimmbaren Grössen, und damit auch die gewünschte Festlegung des Systems geschieht dermassen, dass wir zuerst in sauren Meerwasserproben ($p_H = 5$—7), wo die CO_3''-Konzentration vernachlässigt werden kann, $c_{HCO_3'}$ bei verschiedenen p_H feststellen und dann in alkalischem Wasser ($p_H = 8$—11), wo $c_{H_2CO_3}$ praktisch gleich Null ist, $c_{CO_3''}$ ermitteln. Im ersten Falle ist die Alkalinität gleich $c_{HCO_3'}$, vorausgesetzt, dass die Titrationszahl, durch welche sie bestimmt ist, wirklich das wiedergibt, was mit ihr bezweckt wird. $c_{H_2CO_3}$ wird hier direkt durch Bestimmung der Tension erhalten, nicht etwa durch Bestimmung der Totalkohlensäure und Abzug der Alkalinität von dieser, weil die Analysenfehler hierdurch zu stark ins Gewicht fallen würden. γ_1 erhalten wir dann aus der Gleichung 7a.

Für die Ermittlung von $c_{CO_3''}$ und γ_2 bedarf man zweckmässigst sowohl Bestimmungen der Totalkohlensäure als der Alkalinität. Die Totalkohlensäure $c_{\Sigma CO_2}$ minus freie Kohlensäure $c_{H_2CO_3}$ liefert die »gebundene Kohlensäure«. Praktisch verfahren wir so, dass wir die Bestimmungen bei so hohem p_H ausführen, dass $c_{H_2CO_3}$ vernachlässigt werden kann. Wir haben dann

9) $$c_{\Sigma CO_2} - c_{H_2CO_3} = c_{\text{gebund. } H_2CO_3} = c_{HCO_3'} + c_{CO_3''}$$

und

10) $$\textit{Alkalinität} = 2\, c_{CO_3''} + c_{HCO_3'},$$

woraus sich

$$c_{CO_3''} = \textit{Alkalinität} - \textit{Gebund. Kohlensäure}$$

[1]) Über die Bedeutung von γ_2' siehe Gleichung 11.

ergibt. Aus den Gleichungen 2), 2a), 5) und 6) ergibt sich

11) $$\frac{c_H \cdot c_{CO_3''}}{c_{HCO_3'}} = K_2 \frac{\gamma_1}{\gamma_2} = K_2 \gamma_2' = K_2'$$

bzw.

11a) $$p_H - \mathrm{Log}\, c_{CO_3''} + \mathrm{Log}\, c_{HCO_3'} = p_{K_2'}.$$

Von praktischer Bedeutung ist es, den Kohlensäuredruck des Meerwassers aus möglichst einfach ausführbaren analytischen Bestimmungen berechnen zu können. Dieses sind unzweifelhaft die p_H- und Alkalinitätsbestimmungen. Die Berechnung aus empirischen Daten wurde ermöglicht durch die oben erwähnten experimentellen Arbeiten von McClendon und Mitarbeitern sowie Buch (5). Wenn wir $p_{K_1'}$ und $p_{K_2'}$ kennen, können wir p_{CO_2} auch auf theoretischer Grundlage, nämlich an der Hand der Gl. 7a ermitteln. Zu beachten ist, dass gerade in dem p_H-Gebiet, welches im Meere vorkommt, alle drei Formen der Kohlensäure in messbarer Konzentration zugegen sind und somit, besonders in alkalischerem Wasser, auch $c_{CO_3''}$ zu berücksichtigen ist.

Da diese Konzentration stets nur den Wert einer Korrektionsgrösse haben wird, verfahren wir zweckmässig so, dass wir ein Glied einführen, welches den CO_3''-Ionen Rechnung trägt. Dies geschieht so, dass wir die Gl. 11 in bezug auf $c_{CO_3''}$ auflösen und den erhaltenen Wert in Gl. 9 oder 10 einsetzen und letztere in bezug auf $c_{HCO_3'}$ auflösen:

12) $$c_{HCO_3'} = \frac{c_{gebund.\ Kohlens.}}{1 + \frac{K_2'}{c_H}}$$

13) $$c_{HCO_3'} = \frac{Alkalinität}{1 + \frac{2\,K_2'}{c_H}}.$$

Einen dieser Werte für $c_{HCO_3'}$ — aus praktischen Gründen wählen wir den aus Gl. 13 — setzen wir in Gl. 7a ein und gelangen so zur vervollständigten Gleichung:

14) $$p_H - \mathrm{Log}\, Alk. + \mathrm{Log}\left(\frac{2\,K_2'}{c_H} + 1\right) + \mathrm{Log}\, p_{CO_2}^{(\mathrm{Atm.}\,10^{-4})} + \mathrm{Log}\, f - p_{K_1'} = 4{,}35.$$

Die Grössen $p_{K_1'}$, $p_{K_2'}$, *Alkalinität* und f wollen wir als »unveränderlich« bezeichnen. Sie sind durch Veränderungen des Kohlensäuregehaltes des Wassers nicht beeinflussbar und variieren nur mit der Temperatur und dem Salzgehalte, sind in einer gegebenen Wasserprobe bei gegebener Temperatur also konstant. Die mit dem Kohlensäuregehalt »veränderlichen« Grössen sind p_H und p_{CO_2}.

Bei gegebener Temperatur haben wir also nur zwei Kohlensäurevariablen. Die eine derselben ist unabhängig. Mit ihrer Festlegung ist das ganze System der Kohlensäurefaktoren festgelegt.

Die Temperatur beeinflusst die »unveränderlichen« Grössen $p_{K_1'}$, $p_{K_2'}$ und f. ieser Einfluss kann berechnet werden (siehe Abschnitt 4). Mit dem Salzgehalt ariieren sämtliche »Unveränderlichen«. Die Abhängigkeit von f ist schon bekannt. elingt es nun, auch die Abhängigkeit von $p_{K_1'}$ und $p_{K_2'}$ festzustellen, so erübrigt es so nur, eine Bestimmung von p_H und *Alk.* um p_{CO_2}, oder eine von *Alk.*, und p_{CO_2} um $_H$ festzustellen. Und für Meeresgebiete, wo die Alkalinität dem Salzgehalte proporonal ist, lässt sich voraussehen, dass wir das ganze System der Kohlensäurefaktoren nfach durch Bestimmung der hydrographischen Faktoren Temperatur und Salzgehalt bst Bestimmung von p_H feststellen können. Diese Möglichkeit muss durch die ommende Kohlensäureforschung geprüft werden.

Als Beispiel dafür, wie die Gl. 14 sich für eine bestimmte Wasserprobe mit gegenem Salzgehalte gestaltet, sei für das im Abschnitt 5 beschriebene Wasser von 34,5 ‰ e in den Versuchsserien erhaltenen Mittelwerte nämlich *Alkalinität* $= 2{,}34 \cdot 10^{-3}$, $p_{K_1'} =$ 91 und $p_{K_2'} = 9{,}1$, $f = 0{,}0832$ in die Gleichung eingesetzt. Wir erhalten dann

$$p_H + \mathrm{Log}\, p_{CO_2}{}^{(\mathrm{Atm.}\,10^{-4})} + \mathrm{Log}\left(\frac{2K_2'}{c_H} + 1\right) = 8{,}71$$

ler

$$p_H + \mathrm{Log}\, p_{CO_2}{}^{(\mathrm{mm}\,Hg)} + \mathrm{Log}\left(\frac{2K_2'}{c_H} + 1\right) = 7{,}59.$$

e Korrekturgrösse $\mathrm{Log}\left(\frac{2K_2'}{c_H} + 1\right)$ entnehmen wir einer ein für alle Mal ausgerechneten terpolationstabelle.

Interpolationstabelle

zur Berechnung von $\mathrm{Log}\left(\frac{2K_2'}{c_H} + 1\right)$ für 35 ‰.

p_H	$\left(\frac{2K_2'}{c_H} + 1\right)$	$\mathrm{Log}\left(\frac{2K_2'}{c_H} + 1\right)$
7,00	1,016	0,01
7,25	1,028	0,01
7,50	1,05	0,02
7,75	1,09	0,04
8,00	1,16	0,06
8,25	1,28	0,11
8,50	1,50	0,18
8,75	1,89	0,28
9,00	2,58	0,41

, und $p_{K_2'}$ variieren, wie aus den Messungen hervorgeht, bei höherem Salzgehalt r unbedeutend mit diesem, weshalb der Zahlenwert der Konstanten für Ozeanwasser mit der Alkalinitätszahl und dem Absorptionskoeffizienten variiert.

3. Übersicht der Methodik.

Zur analytischen Bestimmung der verschiedenen Kohlensäurefaktoren werden verschiedenen Forschern etwas verschiedene Messmethoden benutzt. Um mit ein-

ander vergleichbare Resultate zu erzielen, wäre es von grösster Wichtigkeit, die Methodik zu vereinheitlichen. Die meisten Messmethoden ergeben nicht genau das, was theoretisch erwünscht wäre, beginnend mit der Salzgehaltsbestimmung, die in Wirklichkeit eine mit konventionellen Konstanten versehene Chlorbestimmung ist. Ähnlich verhält es sich mit der p_H- und der Alkalinitätsbestimmung. Aus diesem Grunde können wir uns nicht vollständig von der »Empirie« befreien. Für uns handelt es sich aber in erster Linie darum, die Beziehungen unter genauer Angabe der Arbeitsweise quantitativ überall durch dieselben Zahlen festzustellen, und in zweiter Linie darum, die Zahlen theoretisch zu deuten. Trotzdem dürfen wir aber keineswegs die theoretische Betrachtungsweise ausser Acht lassen. Denn nur diese gibt uns einen klaren Blick für den ganzen Mechanismus der Gleichgewichtsverschiebungen und verhilft uns zur Entdeckung eventueller verborgener Faktoren. Im folgenden werden wir in Hauptzügen die Methodik mit Rücksicht auf ihren theoretischen Wert und ihre praktische Anwendbarkeit behandeln, sowie bisher gewonnene Resultate erörtern.

a. Die Wasserstoffzahl und ihre Bestimmung.

Die erwünschte Anlehnung unserer Untersuchungen an die theoretische Betrachtungsweise erfordert eine Möglichkeit der Bestimmung der Wasserstoffionenaktivität a_H. Die Gründe, die uns jedoch bewogen dies Bestreben bis auf weiteres aufzugeben und uns statt dessen an die wohlbewährte aber weniger gut definierte Grösse p_H zu halten, wurden oben Seite 6 dargelegt. Unser Bestreben muss nun sein, entweder die elektrometrische Platinwasserstoff-Methode, auf welche alle übrigen sich beziehen, für Messung von Meerwasser *in situ* also auch an Bord anwendbar zu machen, oder auch die übrigen Methoden so zu gestalten, dass sie möglichst dasselbe ergeben, wie wenn diese elektrometrische Bestimmungsweise angewandt worden wäre. Leider scheint letztere zufolge der verhältnismässig schlechten »Pufferung« des Meerwassers, wegen der Flüchtigkeit der Kohlensäure, sowie zufolge der ungünstigen Arbeitsbedingungen an Bord, für Meerwasser bis auf weiteres weniger geeignet zu sein, und sie ist bisher ausschliesslich und auch nur mit Schwierigkeit benutzt worden, um die anderen Methoden zu standardisieren. Eine andere elektrometrische Bestimmungsart, die Chinhydronmethode von Biilmann. ist von Buch (8) für Meerwasser geprüft worden. Die Methode in ihrer ursprünglichen Form gibt zuverlässige Resultate nur, wenn das Wasser genügend sauer ist, saurer als Meerwasser gewöhnlich. Unter gewissen Bedingungen kann der Anwendungsbereich ins alkalische erweitert werden, jedoch wohl kaum für das schlecht gepufferte Meerwasser. Hinderlich ist jedenfalls die Anwendung der subtilen Messgeräte auf schaukelndem Schiff. Praktisch die wichtigste angewandte Methodik ist die mit Farbenindikatoren und Puffern. Die gebräuchlichste Pufferserie ist die Borax-Borsäureserie von Palitzsch (33). Als Indikatoren werden neuerdings hauptsächlich Chresolrot und Phenolrot gebraucht. Vielfach noch in Gebrauch sind Phenolphthalein und α-Naphtolphthalein. Jedoch sind auch andere Indikatoren wie α-Naphtolsulphonphthalein u. a. für das ziemlich eng begrenzte p_H-Gebiet des spezifischen Ozeanwassers anwendbar. Die Bestimmungen sind sowohl in Bezug auf den »Salz«- als »Temperaturfehler« zu korrigieren, deren Theorie von Buch (9, 10) näher erörtert ist. Die Salzfehler von Chresolrot wurden von

LAMAGE und MILLER bestimmt, die von Phenolrot von BUCH (9), von α-Naphtolphthalein nd Phenolphthalein zuerst von S. P. L. SÖRENSEN und S. PALITZSCH (40), später von UCH (9) nachbestimmt und teilweise berichtigt (α-Naphtolphthalein für salzarmes Wasser). Der Temperatureinfluss der bisher fast unbeachtet geblieben ist, wurde von UCH (10, 11) für die vier erstgenannten Indikatoren bestimmt. In späterer Zeit sind olorimetrische Anordnungen ohne Puffer sowie GILLESPIES oder Keil-Apparate nach em Prinzip von ARRHENIUS-BJERRUM in Brauch gekommen. Bei Anwendung derselben t zu bemerken, dass die im Handel vorkommenden Apparate meist ohne Rücksicht f die Salzfehler geaicht sind. Es ist besser, den Apparat bei 18° selbst mit einer Pufferie zu aichen. Zu beachten ist dann z.B. bei Anwendung eines Keil-Apparates, dass ch der Indikatorumsatz nicht im ganzen Anwendungsbereiche des Indikators linear it p_H ändert. Sicherheitshalber arbeite man nur auf dem linearen Gebiet der Umsatzurve. Ein Fehler, der sich besonders bei salzarmem Wasser bemerkbar machen kann, t der mögliche Ein- oder Austritt von Kohlensäure während der Messung. Eine Anordung zur Vermeidung dieses Fehlers ist von BUCH (9) beschrieben worden.

). Die Alkalinität und der Einfluss nichtflüchtiger schwacher Elektrolyte.

Mit Alkalinität wollen wir die in 1 Liter vorhandene Anzahl Äquivalente an ohlensäure gebundener Basen bezeichnen. Da es sowohl ein- wie zweiwertige Ionen der ohlensäure gibt, besteht zwischen diesen und der Alkalinität die schon erwähnte Relan Gl. (10). Die Bestimmung der Alkalinität geschieht meist derart, dass eine abmessene Meerwasserprobe mit titrierter *HCl* im kleinen Überschuss versetzt, die Kohlenure ausgekocht und der *HCl*-Überschuss mit Alkali auf neutrale Reaktion zurücktriert wird. Das Resultat der Titrierung hängt vom angewandten Indikator und von r Auskochung ab. Setzen wir voraus, dass das Meerwasser ausser der Kohlensäure ine anderen schwachen Elektrolyte enthält, die die Reaktion des Wassers beeinflussen nnen, so muss die Titration, um ein der obigen Gleichung genügendes Resultat zu erben, auf genau neutrale Reaktion stattfinden. Früher wurde als Indikator meist Phenolthalein benutzt. Da dieser Indikator seinen Umschlag auf der alkalischen Seite (etwa $_H = 8{,}2$) hat, so ergibt er richtige Resultate nur bei verhältnismässig hohen Konzentrationen von Säure und Base (etwa $0{,}1n$). Für Meerwasser ist er zufolge der niedrigen asenkonzentration (etwa 0,002 Äqu./L.) weniger gut geeignet und ist späterhin durch dikatoren mit geeigneterem Umschlagspunkt wie Methylrot ersetzt worden. Bei Anendung dieses Indikators wird der *HCl*-Überschuss bei Siedehitze mit $Ba(OH)_2$ bis zur lben alkalischen Farbe des Indikators (p_H ca. = 6) titriert. Die vorherige vollständige uskochung der Kohlensäure ist hierbei nicht wie bei Phenolphthalein notwendig, sondern ein kurzes Aufkochen genügt[1]).

Als Beispiel dafür, wie viel die Resultate mit diesen beiden Indikatoren von nander differieren, seien einige Titrationsversuche angeführt. Einige Proben desselben eerwassers (34,5 ‰) von je 100 cm³ wurden mit je 12 cm³ 0,02 n *HCl* versehen. Ein

[1]) Ein sehr genaues Verfahren zur Bestimmung der Alkalinität ist neuerdings von H. WATTENRG (45) ausgearbeitet worden.

Teil der Proben wurde $^1/_2$ Stunde gekocht und nach Erkalten unter Vermeidung von CO_2-Zutritt und unter Zusatz von Phenolphthalein, sowie ein anderer Teil nach kurzem Aufkochen bei Siedehitze unter Zusatz von Methylrot mit 0,02032 *n* $Ba(OH)_2$ zurücktitriert.

$Ba(OH)_2$-Verbrauch.

Methylrot		Phenolphthalein	
Probe Nr. 1.....	0,33 cm³	Probe Nr. 5.....	0,73 cm³
— - 2.....	0,33 -	— - 6.....	0,69 -
— - 3.....	0,35 -	- - 7.....	0,71 -
— - 4.....	0,32 -	Mittel...	0,71 cm³
Mittel...	0,33 cm³		

Alkalinität:

Methylrot = 2,333 = m Äqu/L
Phenolphthalein = 2,256 = m Äqu/L

Falls die gemachte Voraussetzung der Abwesenheit anderer schwacher Elektrolyte richtig ist, muss das Resultat mit Methylrot die definitionsgemässe Alkalinität wiedergeben. Da sie aber in Frage gestellt ist, ist es nötig zunächst klarzulegen, in welcher Weise nichtflüchtige wenig dissoziierte Elektrolyte die Alkalinitätstitrierung beeinflussen können, und zu diesem Zwecke benutzen wir als Modell eine Natriumkarbonat-Bikarbonatlösung. Fügen wir solch einer Lösung *HCl* im Überschuss zu und kochen die Kohlensäure aus, so sind die Karbonate in Chloride verwandelt worden. Fügen wir hierauf genau ebensoviele Äquivalente starker Base $Ba(OH)_2$ zu, wie die Lösung Überschuss an Säure enthält, so ist die Lösung nach diesem Zusatz genau neutral. Anders verhält es sich hingegen, wenn die Karbonat-Bikarbonatlösung ein Salz z. B. einer nicht flüchtigen schwachen Base und starken Säure enthält. Eine Lösung dieses Salzes in reinem Wasser reagiert zufolge der Hydrolyse sauer. Dieselbe saure Reaktion muss also auch die Karbonat-Bikarbonatlösung nach obiger Operation aufweisen, vorausgesetzt, dass der Basenzusatz dem Säureüberschusse genau äquivalent war, d. h. die an Kohlensäure gebundene Alkalimenge (= Alkalinität) plus die zugefügte $Ba(OH)_2$-Menge genau gleich der zugefügten *HCl*-Menge waren. Also hätten wir in diesem Falle, um ein richtiges Resultat zu erhalten, nicht auf neutrale, sondern auf eine bestimmte saure Reaktion titrieren sollen. Die Titration auf neutrale Reaktion würde zu grossen $Ba(OH)_2$ Verbrauch und zu niedrige definitionsgemässe Alkalinität ergeben. Umgekehrt hätte die Titration auf neutrale Reaktion bei Anwesenheit eines Salzes einer starken Base mit schwacher Säure z. B. eines Alkalisilikates einen zu hohen Alkalinitätswert ergeben. Nun können wir die Richtigkeit der Alkalinitätstitrierung damit prüfen, dass wir dieselbe mit den Resultaten von Bestimmungen der Totalkohlensäure und der Kohlensäuretension vergleichen. Führen wir letztere Bestimmungen mit einer Wasserprobe aus, welche so stark mit Kohlensäure angesäuert ist, dass sämtliche gebundene Kohlensäure in Form von Bikarbonat zugegen ist, so haben wir

$$c_{\Sigma CO_2} - c_{H_2CO_3} = \textit{geb. Kohlens.} = \textit{Alkalinität.}$$

Dasselbe Wasser, dessen Alkalinität oben angegeben wurde, wurde nun auch in dieser Weise geprüft. Der Tabelle 1 Seite 20—21 entnehmen wir die gebundene Kohlensäure, die erhalten ist durch Abzug der aus der Tensionsbestimmung erhaltenen freien Kohlensäure von der Totalkohlensäure und finden als Höchstwert für dieselbe 2,34 m Äqu./L. fast identisch mit dem mit Methylrot titrierten Alkalinitätswert. Eine andere Wasserprobe von 27,35 ‰, Tabelle 1, dessen Alkalinität mit Methylrot = 2,12 m Äqu./L. gefunden wurde, ergab $c_{\Sigma CO_2} - c_{H_2CO_3} = 2{,}13$ m Äqu./L.

Mit diesem Resultat, scheint es, sind wir der Beantwortung der Frage nach den anderen schwachen Elektrolyten im Meerwasser um einen Schritt näher getreten. Der Umschlagpunkt bei der genannten Titration mit Methylrot liegt bei $p_H = 6$, d.h. dem p_H, welches ein sonst neutrales Wasser besitzt, dessen Kohlensäure nicht ganz vollständig entfernt ist. Dass die gebundene Kohlensäure bei so saurem Wasser, wie dem obigen, gleichen Wert hat wie ein Alkalinitätswert, erhalten durch Titration auf das genannte p_H, besagt tatsächlich also, dass andere schwache hydrolysierte Elektrolyte in titrimetrisch nachweisbarer Konzentration nicht zugegen sind. Es wäre erwünscht, dieses Resultat mit Meerwasser von verschiedenen Gegenden nachzuprüfen. Die hier angeführten Proben stammen von der Nordsee und dem Skagerack.

Das erhaltene Resultat steht scheinbar nicht im Einklang mit den Befunden von Laurence Irving. Dieser Forscher bestimmte nämlich die Neutralisationskurve eines Meerwassers, das mit Überschuss von *HCl* versehen, und dessen Kohlensäure durch längeres Durchleiten von Luft ausgetrieben war, durch elektrometrische p_H-Bestimmung nach stufenweisem Laugenzusatz. Im alkalischen Gebiet fiel die von ihm erhaltene Neutralisationskurve nicht mit der einer starken Säure und starken Base zusammen, sondern das Meerwasser war bei gleichem Neutralisationsgrad etwas saurer (etwa 0,13 p_H-Einheiten). Irving schreibt diese Differenz der Gegenwart anderer nicht flüchtiger schwacher Säuren zu und versucht sogar mit Hilfe von Analyseresultaten, die er einer Arbeit von Vernadsky entnommen hat, die ungefähre mittlere Stärke derselben zu berechnen. Gegen diese von Irving gegebene Erklärung seiner experimentellen Resultate ist einzuwenden, erstens, dass Vernadskys Analysenzahlen höchst wahrscheinlich bedeutend zu hoch sind[1]). Zweitens können die Resultate wenigstens teilweise von anderen Ursachen, nämlich von der Anwesenheit von Neutralsalzen bedingt sein. L. Michaelis [2]) gibt an, dass eine Gaskette, bestehend aus 0,001 *n HCl* einerseits und 0,001 *n HCl* + 1 *n KCl* andererseits eine E.M.K. von ca. 2,5 Millivolt erzeugt. In Meerwasser von 35 ‰ ist die mittlere Salzkonzentration zwar etwas geringer als 1 *n KCl*, nämlich etwa 0,7 *n*. Statt dessen enthält das Meerwasser mehrwertige Ionen, die grösseren Einfluss als *KCl* ausüben, weshalb wir annehmen können, dass eine Kette, bestehend aus salzfreiem Wasser einerseits und 35 ‰ Meerwasser andererseits bei gleichem Gehalt an *H*-Ionen auf beiden Seiten immerhin eine E.M.K. von etwa 3 Millivolt erzeugen würde, welches in p_H umgerechnet etwa 0,06 p_H-Einheiten oder fast die Hälfte der obigen Differenz (0,13) ausmacht. Die übrig bleibende Differenz, die titrimetrisch nicht mehr nachweisbar ist,

[1]) Z. B. ist der angegebene Phosphatgehalt mehr als 10 mal grösser als der maximale im Meere späterhin mit zuverlässigen Methoden gefundene Gehalt.

könnte allerdings dem summierten Einflusse sämtlicher im Meere tatsächlich nachgewiesenen schwachen Säure-Anionen wie PO_4''', SiO_3'', BO_3''', AsO_3''' zugeschrieben werden. Ziehen wir also diesen unbestreitbaren Einfluss der Neutralsalze mit in Betracht, so gibt uns das Resultat von Irving eine gute Stütze für die Annahme, dass das p_H des Meerwassers durch die Hydrolyse der Salze genannter Säuren um höchstens 0,06 bis 0,08 p_H-Einheiten von dem p_H verschieden sein kann, welches vorhanden wäre, wenn Kohlensäure der einzige schwache Elektrolyt wäre.

Auf die Berechnung der Kohlensäurefaktoren üben die anderen schwachen Säuren keinen Einfluss aus. Denn diese Berechnung geschieht durch die oben angeführten Gleichungen (1—14). In diesen sind sie nur in dem Faktor *Alkalinität* enthalten; und die Alkalinitätstitrierungen verglichen mit Bestimmungen der gebundenen Kohlensäure liessen deren Anwesenheit, wie erwähnt, nicht erkennen. Es hat also den Anschein, als ob der Einfluss der anderen schwachen Elektrolyte geringer sei als man vielfach vermutet hat und dass wir J. T. Saunders darin beipflichten könnten, dass die Reaktion des Meerwassers und überhaupt das ganze Gleichgewicht der Elektrolyte so gut wie einzig von den Karbonaten und der Kohlensäure des Meerwassers bestimmt werden, nebst dem den Neutralsalzen zukommenden Einflusse.

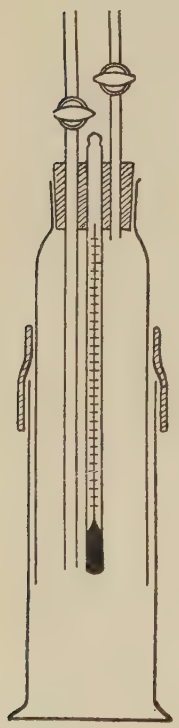


Fig. 1.

c. Die Totalkohlensäure.

Die Totalkohlensäure des Meerwassers wurde bisher hauptsächlich nach dem Verfahren von Otto Pettersson bestimmt. Die Methode gibt genaue Resultate, ist aber zeitraubend, weshalb Massenanalysen mit diesem Verfahren im allgemeinen nicht möglich gewesen sind. In letzter Zeit ist im Laboratorium von Aug. Krogh[1]) ein Verfahren ausgearbeitet worden, nach welchem man eine Bestimmung in ca. $^1/_4$ Stunde ausführen kann. Für Meerwasser ist es noch nicht geprüft.

d. Die Kohlensäuretension.

Mit der Kohlensäuretension eines Wassers bezeichnen wir bekanntlich den Kohlensäuregehalt in der Atmosphäre über dem Wasser, der mit dem Kohlensäuregehalt im Wasser in Gleichgewicht steht. In Übereinstimmung hiermit wird die Bestimmung auch in der Weise vorgenommen, dass die Wasserprobe durch Schütteln oder auf andere Weise mit einer gewissen Luftmenge ins Gleichgewicht gebracht wird, worauf der CO_2-Gehalt dieser Luft bestimmt wird. Eine zweckmässige Schütteleinrichtung stellt eine von Buch (6) beschriebene Gasglocke (Fig. 1) dar. Die beiden Teile sind mit einem Stück eines inneren Automobilreifens luft- und wasserdicht verbunden. Die Glocke wird zum grösseren Teil mit Wasser gefüllt. Nach Schütteln, welches gemäss einer Angabe von Aug. Krogh nicht länger als etwa

[1]) Mündliche Mitteilung.

3 Minuten zu dauern braucht, wird die Luft durch Herabdrücken der Glocke in den Analyse-Apparat übergeführt.

Zur Analyse wurde bisher fast ausschliesslich der Apparat von KROGH benutzt. Er ist mehrfach für Messungen an Bord angewandt worden. Ein Nachteil desselben ist die verhältnismässig geringe Genauigkeit. Diesem Übelstande ist abgeholfen durch den neuen Apparat zur Luftkohlensäurebestimmung von KROGH-REHBERG, ausgearbeitet im Laboratorium von KROGH, wo die Kohlensäure einer Luftprobe in einer Mikrobürette von $Ba(OH)_2$ absorbiert und der Überschuss der letzteren mit HCl zurücktitriert wird. Die Methode ist noch nicht für Tensionsbestimmungen des Meerwassers geprüft.

4. Einfluss der Temperatur.

Es wurde schon oben (Seite 59) darauf hingewiesen, dass die in der Gl. 14 als unveränderlich bezeichneten Faktoren $p_{K_1'}$, $p_{K_2'}$ und f nur bei konstanter Temperatur unveränderlich sind. Tritt letztere, wie im Meere stets der Fall ist, auch als Variable ein, können wir die Lage des Gleichgewichtssystems feststellen, wenn wir die Temperaturkoeffizienten dieser Grössen kennen. Der Absorptionskoeffizient des Kohlendioxyds f ist bei verschiedenen Temperaturen wohl bekannt, weshalb nur $p_{K_1'}$ und $p_{K_2'}$ näher zu erörtern sind. Diese Grössen sind zusammengesetzt aus den Faktoren Aktivitätskoeffizient γ_1 bzw. γ_2 und Dissoziationsexponent p_{K_1} bzw. p_{K_2} bei unendlicher Verdünnung. γ können wir als temperaturunabhängig betrachten, sodass die Temperaturkoeffizienten von p_{K_1} und p_{K_2} direkt auf $p_{K_1'}$ und $p_{K_2'}$ übertragen werden können. Als Temp.-Koeff. für $p_{K_1'}$ können wir den von WARBURG (45) aus experimentellen Daten von KENDALL berechneten Wert benutzen, nach welchem p_{K_1} mit 0,008 Einheiten pro 1° Temperaturzunahme abnimmt. Die Temperaturabhängigkeit von p_{K_2} ist vielleicht nicht mit gleicher Sicherheit bestimmt, was für uns aber von geringerer Bedeutung ist, weil diese Konstante nur für die Berechnung von $c_{CO_3''}$ in Betracht kommt, die nicht viel mehr als eine Korrekturgrösse ist. CARL FAURHOLT gibt ohne näheren Autorenhinweis an, dass p_{K_2} bei 18° Temperatursteigerung um 0,20 Einheiten abnimmt, was 0,011 Einheiten pro 1° Steigerung entspricht. Graphisch (Fig. 4) äussert sich der Temperatureinfluss genau wie der des Neutralsalzes in einer Parallelverschiebung der Kurven I bzw. II — bei Temperatursteigerung nach links — pro 1° also 0,008 bzw. 0,011 p_H-Einheiten.

5. Experimentelle Resultate.

Für die experimentelle Untersuchung über die Relation p_H-Kohlensäuretension-Alkohlensäure wurden zwei Wasserproben gewählt, eine aus der Nordsee($S = 34{,}5\,‰$) und andere aus dem Skagerack ($S = 27{,}4\,‰$). Die Alkalinitäten dieser Proben, über deren Bestimmung schon berichtet ist (s. S. 62), betrugen 2,34 bzw. 2,13 m Äqu./L.

Mit jeder Probe wurde eine Reihe Bestimmungen obiger Art ausgeführt, die Tensionsbestimmungen meist doppelt. Über die Arbeitsweise sei folgendes mitgeteilt. Die Wasserprobe wurde 3—5 Minuten in der Gasglocke (Fig. 1) geschüttelt. Die Tem-

peratur betrug 18° ± 0,1°. Hiernach wurde bei vorsichtigem Herabdrücken der Glocke eine Luftprobe in den Apparat zur Luftkohlensäurebestimmung überführt. Überdruck wurde nach Möglichkeit vermieden, um Einpressung von Luft in die Flüssigkeit während der Überführung zu vermeiden. Als Analyseapparat wurde für niedrige CO_2-Gehalte der Apparat von Aug. Krogh benutzt, für höhere Gehalte ein Apparat nach Sondén, Pettersson, Palmqvist (34). Nach Überführung der Luftprobe wurde mit einem Heber Wasser zur p_H-Bestimmung in einen Messkolben von 100 cm³ abgelassen. Um Veränderung des p_H-Wertes zufolge der Berührung des Wassers mit der Luft im Kolben zu vermeiden, wurden mit Hilfe eines doppelt durchbohrten Stopfens, durch den ein langes und ein kurzes Glasrohr ragten, zuerst zwei Kolbenvolumina ungebraucht durchgelassen. Darauf wurde Indikator zugesetzt, für saureres Wasser α-Naphtholphthalein und für alkalischeres Phenolphthalein in gebräuchlicher Konzentration und die Probe sodann unter den gleichen Vorsichtsmassregeln wie vorhin in ein Spektrophotometerrohr übertragen und bei geeigneter Wellenlänge mit einem Spektrophotometer nach König-Martens spektrophotometriert. p_H wurde graphisch einer Skala entnommen, die durch Spektrophotometrierung einer Serie Borax Borsäure-Lösungen unter den gleichen Kautelen erhalten war.

Nach Entnahme des p_H-Bestimmungswassers wurde eine weitere Probe zur Bestimmung der Totalkohlensäure unter denselben Vorsichtsmassregeln, wie bei der Überführung des zur p_H-Messung bestimmten Wassers, in eine Wasserpipette nach Otto Pettersson abgehebert und nach dem Verfahren dieses Forschers analysiert. Der Kohlensäuregehalt des Wassers wurde für die verschiedenen Versuche durch Hinzuleiten von CO_2-haltiger oder CO_2-freier Luft variiert und so auf ungefähr gewünschte p_H-Zahl gebracht, die durch eine approximative kolorimetrische p_H-Bestimmung vor jedem Versuch kontrolliert wurde. Die Resultate der Messungen sind in der Tabelle 1 S. 68—69 wiedergegeben. Die verschiedenen Kolonnen enthalten folgendes.

1) Nummer, 2) p_H, korrigiert in Bezug auf den Salzfehler, 3) Tension, angegeben sowohl in zehntausendstel Atmosphären als in mm *Hg*, 4) Totalkohlensäuregehalt in Mol./L. Hiernach folgen aus diesen Originalmessungen berechnete Konzentrationen der verschiedenen Molekyl- und Ionengattungen, in 5) die freie Kohlensäure, berechnet nach Gl. 4, in welcher bei dem Wasser mit 34,5 ‰ der Absorptionskoeffizient $f = 0{,}0832$ und bei dem mit 27,4 ‰ $f = 0{,}0852$ eingesetzt wurde. Kol. 6) enthält die gebundene Kohlensäure = Totalkohlensäure minus freie Kohlensäure, 7) die CO_3''-Konzentration = Alkalinität minus gebundene Kohlensäure, 8) die Bikarbonatkohlensäure = gebundene Kohlensäure minus CO_3''-Konzentration, 9) das Verhältnis $\frac{c_{CO_3''}}{c_{HCO_3'}} = \frac{K_2'}{c_H}$ und 10) das Verhältnis $\frac{c_{HCO_3'}}{c_{H_2CO_3}} = \frac{K_1'}{c_H}$. Die Kolonnen 11), 12) und 13 enthalten die Konzentrationen der verschiedenen Kohlensäurekomponenten in Prozenten des Totalkohlensäuregehaltes. 14) und 15) enthalten die als Resultat jedes Versuches berechneten Werte der apparenten Dissoziationskonstanten $p_{K_1'}$ bzw. $p_{K_2'}$, berechnet nach:

$$p_{K_1'} = p_H - \mathrm{Log}\,\frac{c_{HCO_3'}}{c_{H_2CO_3}}.$$

$$p_{K_2'} = p_H - \text{Log}\frac{c_{CO_3''}}{c_{HCO_3'}}$$

Als Mittelwerte für die apparenten Dissoziationskonstanten ergaben sich auffälligerweise für beide Wasser die gleichen Zahlen

$$p_{K_1'} = 5{,}91 \text{ und } p_{K_2'} = 9{,}1$$

woraus sich Log $\gamma_1 = 6{,}51—5{,}91 = 0{,}60$ und Log $\gamma_2' = \frac{\gamma_1}{\gamma_2} = 1{,}2$ ergeben. Der Aktivitätskoeffizient der HCO_3'-Ionen γ_1 wäre hiernach $= 0{,}25$ d.h. nur 25 % der gesamten Bikarbonatkonzentration wäre am Gleichgewicht aktiv beteiligt. Für die CO_3''-Konzentration hielten wir eine bedeutend niedrigere Zahl, die jedoch als unsicher bezeichnet

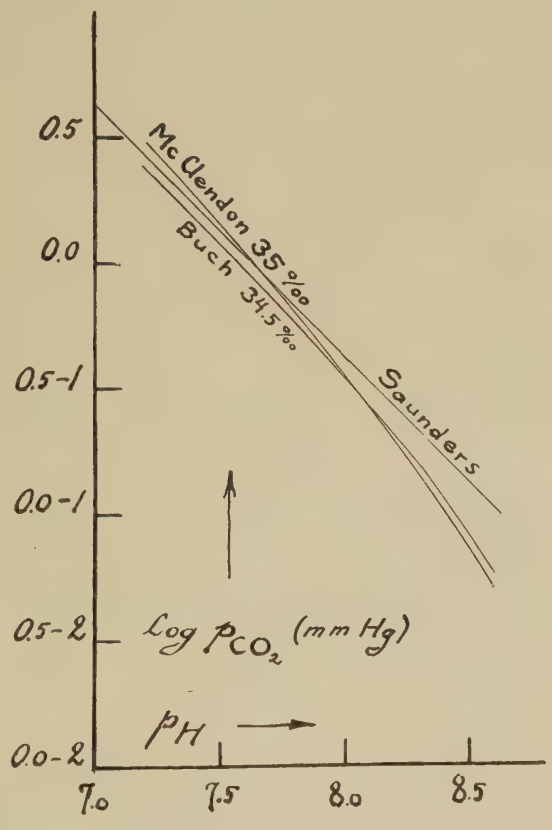


Fig. 2.

werden muss, weil wir über die Aktivitätsverhältnisse von Ionen, die in sehr geringer Konzentration neben hohen Konzentrationen anderer Ionenarten vorkommen, nichts Näheres aussagen können.

Graphisch wird das Resultat der Messungen durch die Kurvenbilder Fig. 2—4

Tabelle 1.

No.	p_H	CO_2-Tension		$C_{\Sigma CO_2}$ Mol/L.	Freie Kohlensäure $C_{H_2CO_3}$ Mol/L.	Gebund. Kohlensäure $C_{\Sigma CO_2} - C_{H_2CO_3}$ Mol./L.
		Atm. 10^{-4}	mm Hg			
						$S = 34{,}5\ ‰$. $Cl = 19{,}1\ ‰$
1	7,38	20,2	1,54	$2{,}411 \cdot 10^{-3}$	$7{,}50 \cdot 10^{-5}$	$2{,}336 \cdot 10^{-3}$
2	7,38	20,9	1,59	2,405 -	7,76 -	2,327 -
3	7,50	16,0	1,22	..	5,94 -	..
4	7,58	13,0	0,987	2,358 -	4,83 -	2,310 -
5	7,66	11,06	0,841	2,283 -	4,10 -	2,242 -
6	7,71	9,66	0,734	..	3,59 -	..
7	7,72	9,44	0,718	2,286 -	3,50 -	2,251 -
8	7,78	7,25	0,551	2,258 -	2,69 -	2,231 -
9	7,81	6,77	0,514	2,240 -	2,51 -	2,215 -
10	7,89	5,82	0,442	2,240 -	2,16 -	2,218 -
11	8,12	3,03	0,230	2,105 -	1,13 -	2,094 -
12	8,17	2,62	0,199	2,100 -	0,97 -	2,090 -
13	8,18	2,71	0,206	2,107 -	1,01 -	2,097 -
14	8,66	0,74	0,056	1,626(?)-	0,275 -	1,623(?)-
						$S = 27{,}4\ ‰$. $Cl = 15{,}1\ ‰$
1	7,16	32,7	2,49	..	$12{,}4 \cdot 10^{-5}$	..
2	7,21	29,2	2,22	..	11,1 -	..
3	7,25	25,5	1,94	..	9,69 -	..
4	7,28	23,5	1,78	$2{,}213 \cdot 10^{-3}$	8,93 -	2,124
5	7,38	17,5	1,35	2,192 -	6,65 -	2,126
6	7,46	15,0	1,14	2,164 -	5,70 -	2,107
7	7,65	9,56	0,725	2,111 -	3,63 -	2,075
8	7,78	7,56	0,574	2,079 -	2,87 -	2,050
9	7,76	7,03	0,534	2,074 -	2,67 -	2,047
10	7,78	6,54	0,497	2,061 -	2,49 -	2,036
11	7,87	5,22	0,396	2,042 -	1,98 -	2,022
12	7,99	3,48	0,264	1,977 -	1,32 -	1,964
13	8,35	1,50	0,110	..	0,57 -	..
14	8,85	0,48	0,037	1,422 -	0,18 -	1,420

dargestellt. Fig. 2 stellt die Abhängigkeit vom Logarithmus der CO_2-Tension (mm Hg) zu p_H für das Wasser von 34,5 ‰ dar. Die Kurve ist nach der Gleichung 14 mit Anwendung der Mittelwerte für $p_{K_1'}$ und $p_{K_2'}$ gezeichnet mit dem Alkalinitätswerte 2,34.10^{-3} und $f = 0{,}0832$. Zum Vergleich ist aus McClendons graphischer Interpolationstabelle (29, S. 36) die für 20° und 35 ‰ geltende Kurve mit eingezeichnet, desgleichen die für 35 ‰ aus J. T. Saunders Gleichung. Fig. 3 enthält die aus den mittleren p_K-Werten berechneten Konzentrationskurven für $c_{\Sigma CO_2}$ $c_{H_2CO_3}$, $c_{HCO_3'}$ und $c_{CO_3''}$, für 34,5 ‰.

Tabelle 1.

$\frac{C_{CO_3''}}{C_{HCO_3'}}$	$\frac{C_{HCO_3'}}{C_{H_2CO_3}}$	$C_{H_2CO_3}$ %	$C_{HCO_3'}$ %	$C_{CO_3''}$ %	$p_{K'}$	$p_{K_2'}$
$\cdot 10^{-3}$ Mol./L.						
..	312	3,1	96,9	0,0	5,89	..
..	302	3,2	96,8	0,0	5,90	..
..	..	..	..	..	..	..
..	472	2,0	96,7	1,3	5,91	..
..	520	1,8	93,8	4,4	5,94	..
..	..	..	..	..	..	..
..	616	1,5	94,5	3,9	5,93	..
0,052	789	1,2	93,9	4,9	5,88	9,06
0,057	835	1,1	93,7	5,2	5,89	9,05
0,057	970	1,0	93,7	5,2	..	9,29
0,136	..	0,6	87,5	11,9	..	8,99
0,136	..	0,5	87,6	11,9	..	9,04
0,129	..	0,5	88,1	11,4	..	9,07
0,80	..	0,0	55,8	44,2?	..	?
				Mittel...	5,91	9,1
$\cdot 10^{-3}$ Mol./L.						
..	172	..	..	..	5,93	..
..	192	..	..	..	5,93	..
..	220	..	..	..	5,91	..
..	237	4,0	96,0	0,0	5,91	..
..	319	3,0	97,0	0,0	5,88	..
0,010	367	2,6	96,5	0,9	5,90	..
0,025	560	1,7	95,9	2,4	5,90	9,25
0,041	685	1,4	94,8	3,8	5,94	9,13
0,041	736	1,3	94,8	3,9	5,89	9,15
0,046	780	1,2	94,4	4,4	5,89	9,12
0,058	..	0,97	93,5	5,4	..	9,11
0,095	..	0,67	90,7	8,6	..	9,01
..	..	..	..	..	..	..
1,00	..	0,12	49,9	50,0	..	8,85
				Mittel...	5,91	9,1

wie eine Kurve für die Pufferkapazität des Wassers, welche in Abschnitt 6 näher handelt wird, und Fig. 4 schliesslich die schon im Abschnitt 2 erwähnte prozentische Zusammensetzung des Wassers an Kohlensäurekomponenten in ihrer Abhängigkeit von p_H.

Die p_H-Lage der Messpunkte, die mit dem p_H-Bereich des Meerwassers zusammenfällt, lässt erkennen, dass dieser Bereich für die Bestimmung der Dissoziationskonstanten nur ungeeignet ist, indem kleine Variationen z. B. der Tensionsbestimmung grosse Ver-

änderungen in p_H bedingen. In Anbetracht dessen ist die Übereinstimmung der Messresultate befriedigend. Für eine exaktere Feststellung der Konstanten sind die Messungen in dem beiderseitig des Meerwassers liegenden p_H-Bereich auszuführen, wo die Kurven steiler ansteigen. Hierbei ist aber als Möglichkeit zu beachten, dass es nicht ganz sicher

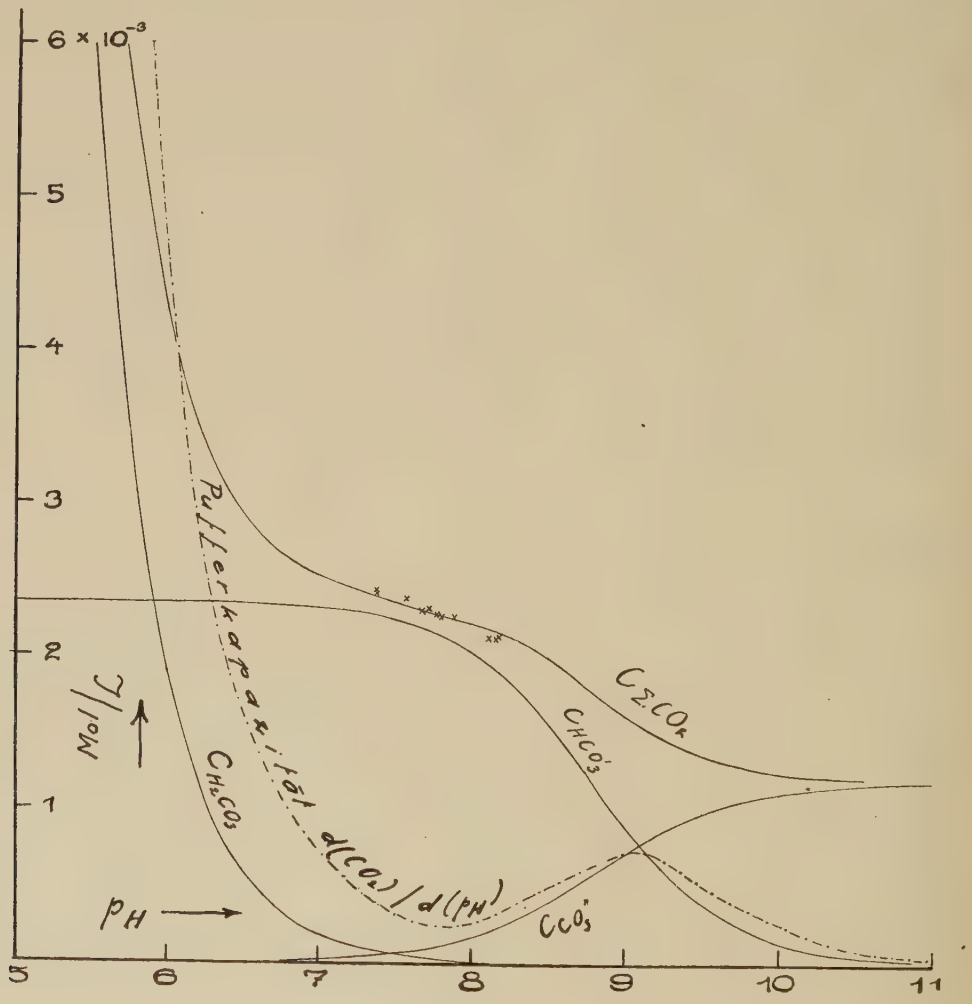


Fig. 3.

ist, ob eine theoretische Umsatzkurve, mit Hilfe einer aus dem steilen Teile der Kurve erhaltenen Konstante berechnet, genau mit einer experimentellen auf den horizontaleren Endzweigen zusammenfallen wird. Es hat sich nämlich mehrfach gezeigt, dass das Massenwirkungsgesetz in seiner einfachsten Darstellungsweise sich hier nicht immer als gültig erweist, was sich darin äussert, dass das apparente p_K sich in diesen Randgebieten mit p_H ändert. Die bei den Versuchen erhaltenen Zahlen lassen solch einen Gang jedoch nicht sicher erkennen, weshalb Hoffnung besteht, dass die hier erhaltenen p_K-Zahlen

sich auch in den ununtersuchten weiteren p_H-Gebieten bewähren werden. Dieses muss jedoch durch fortgesetzte Untersuchungen geprüft werden.

6. Die Pufferwirkung des Meeres.

Von grösster Bedeutung sowohl in hydrographischer Hinsicht als besonders für die Gestaltung der biologischen Verhältnisse sowohl zu Wasser wie indirekt auch zu Lande ist die Stabilität der Kohlensäuregleichgewichte oder die Pufferwirkung des Meerwassers. Die Pufferung und der beständige CO_2-Austausch mit der Atmosphäre bewirken,

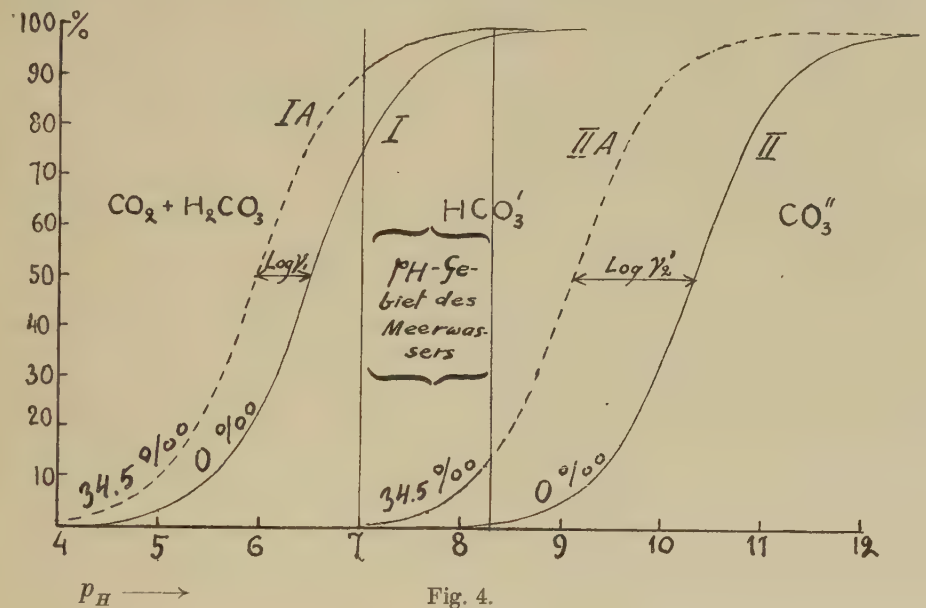


Fig. 4.

dass das Meer regulierend und ausgleichend auf den atmosphärischen Kohlendioxydgehalt wirkt, wovon das Pflanzenwachstum und indirekt also auch die Tierwelt abhängig ist. Die Pufferwirkung in Meerwasser kommt durch die Anwesenheit der Karbonate bzw. Bikarbonate neben freier Kohlensäure zustande und kennzeichnet sich dadurch, dass das p_H in solch einer Lösung bei Zusatz einer geringen Menge Base oder Säure sich viel weniger verändert, als wenn diese Pufferstoffe nicht zugegen wären. Bei Kenntnis von $p_{K_1'}$ und $p_{K_2'}$ und damit der Lage der Umsatzkurven bei verschiedenen Salzgehalten kann die Pufferwirkung und ihre Abhängigkeit vom Salzgehalte zahlenmässig festgestellt werden. Sie wird nach der Darstellungsweise von I. M. Kolthoff durch den Pufferindex oder die Pufferkapazität

$$\pi = \frac{dB}{dp_H}$$

ausgedrückt. dB bedeutet diejenige Menge zugesetzter starker Base B (oder Säure) in Äqu./L. ausgedrückt, die notwendig ist, um p_H um den Betrag dp_H zu ändern. Für das

Meerwasser ist das Verhalten gegen starke Säuren oder Basen jedoch von geringerer Bedeutung. Hier interessiert uns nur das Verhalten gegen die eigene Säure des Wassers, die Kohlensäure, welche Art der Pufferung MICHAELIS (31) die spezielle Pufferung nennt. Dieselbe ist nach den Darlegungen dieses Forschers in einer $CO_2 + NaHCO_3$-Lösung

$$\frac{d(CO_2)}{dp_H} = -\frac{Freie\ Kohlensäure}{\log e}$$

also der Konzentration der freien Kohlensäure proportional und von der Bikarbonatmenge unabhängig. Im Meerwasser komplizieren sich die Verhältnisse dadurch, dass hier mit drei Komponenten: freier Kohlensäure, normalem Karbonat und Bikarbonat zu rechnen ist. Zweibasische Säuren können wie einbasische behandelt werden, wenn das sekundäre Ion das Salz, und das primäre die Säure repräsentiert. In solch einer Lösung ist die Pufferkapazität am grössten bei einem p_H, wo die Konzentration von Salz und Säure — in diesem Falle also $c_{CO_3''}$ und $c_{HCO_3'}$ — gleich gross sind. Dieses trifft ein bei dem p_H, wo $p_H = p_{K_2'}$. In dem hier untersuchten Wasser von 34,5 ‰ hätten wir solch ein Maximum, also bei etwa $p_H = 9{,}1$, zu suchen.

Um zu erfahren, wie sich in dem konkreten Fall dieses Wassers, welches ja als ein guter Repräsentant des Ozeanwassers gelten kann, die Pufferkapazität mit p_H ändert, wurden, ausgehend von den experimentell erhaltenen Werten der apparenten Dissoziationsexponenten $p_{K_1'} = 5{,}91$ und $p_{K_2'} = 9{,}1$, die Konzentrationen von CO_3'', HCO_3', H_2CO_3 und ΣCO_2 für äquidistante p_H ausgerechnet (Fig. 3). Aus dem Verlaufe der Kurve für die Totalkohlensäure, also der Änderung dieser mit p_H, erhalten wir die Pufferkapazität, welche wir nach I. M. KOLTHOFF auch so formulieren können, dass sie diejenige in Molen pro Liter ausgedrückte Kohlensäuremenge angibt, die zugesetzt werden muss, um p_H um eine Einheit zu verändern. Die Strichpunktkurve Fig. 3 stellt die so definierte Pufferkapazität in ihrer Abhängigkeit von p_H dar. Wir finden hier, vom alkalischen Ende der Kurve ausgehend, zuerst ein Ansteigen bis zu dem schon angedeuteten Maximum bei $p_H = 9{,}1$ wo $c_{CO_3''} = c_{HCO_3'}$, sodann bei Abnahme von $c_{CO_3''}$ eine Verminderung der Kapazität und schliesslich ein definitives der freien Kohlensäure proportionales Ansteigen. Die Kreuze geben die bewerkstelligten Kohlensäureanalysen an. Der experimentelle Verlauf folgt aus noch unerklärten Ursachen dem theoretischen nicht ganz genau.

Die Pufferkapazitätskurve lässt erkennen, dass das p_H-Gebiet des Meerwassers gerade mit dem Gebiet des geringsten Puffervermögens der Pufferstoffe des Wassers zusammenfällt. Zu beiden Seiten haben wir ein Ansteigen. Dieses erklärt, weshalb die Pufferfähigkeit des Meeres verhältnismässig gering ist, trotz der immerhin nicht ganz unbedeutend anwesenden Menge an Pufferstoffen. Die beiderseitige Steigerung bedeutet aber, dass es bei Veränderung des Kohlensäuregehaltes des Wassers, die entweder durch Austausch mit der Atmosphäre oder durch biologische Faktoren im Wasser selbst verursacht werden kann, einer mit der Abweichung vom Normalzustande anwachsenden Zuführung bzw. Abgabe von CO_2 bedarf, um eine gewisse Änderung von p_H zustande zu bringen. Oder: der Widerstand gegen Kräfte, die p_H-Veränderungen verursachen, wächst mit den Kräften selbst.

Für die Fähigkeit des Meeres den atmosphärischen CO_2-Gehalt zu regeln, ist in erster Linie die CO_2-Tension oder die freie Kohlensäure des Wassers massgebend. Gehen wir z. B. davon aus, dass das Meer im Normalzustande im Gleichgewicht mit der Atmosphäre steht. Wird dann aus irgend einem Grunde der CO_2-Gehalt der Atmosphäre erhöht, dessen CO_2-Partialdruck also um einen gewissen Betrag grösser als der des Meeres, so nimmt das Meer eine gewisse Quantität auf, bis wiederum Gleichgewicht bei etwas höherem Partialdruck und etwas niedrigerem p_H herrscht. Als Mass für diese Aufnahmekapazität können wir nun die durch Aufnahme (bzw. Abgabe) von CO_2 bedingte Änderung des totalen Kohlensäuregehaltes im Verhältnis zur dabei stattfindenden Änderung der Tension bezeichnen:

$$\text{Aufnahmekapazität} = \frac{d\,(\Sigma CO_2)}{d\,(\textit{Freie Kohlensäure})}$$

Diese Aufnahmefähigkeit (oder bei Unterdruck Abgabefähigkeit) steht in Beziehung zu allen übrigen Kohlensäurefaktoren, denn bei Veränderung des Gleichgewichts eines Faktors wird das ganze System verschoben. Auch die Temperatur ist daran beteiligt. Ein näheres Studium dieser Aufnahme- bzw. Abgabefähigkeit kann erst nach vollständiger Kenntnis der Beziehungen zwischen sämtlichen Faktoren des Kohlensäuresystems mit Erfolg durchgeführt werden. Von besonderem Interesse ist das Studium des CO_2-Austausches in der Natur. Th. Schlösing hat dem Meere die Rolle des grossen CO_2-Regulators zuerteilt. Es ist aber noch keineswegs sicher, ob nicht die Schwankungen der Kohlensäuretension des Meeres z. B. zu verschiedenen Jahreszeiten grösser sind als die der Atmosphäre, und so die Atmosphäre eher als Ausgleicher der Tensionsschwankungen im Meere betrachtet werden kann.[1]) Hierüber könnten regelmässig über das Jahr verteilte Tensionsmessungen sowohl der Luft als des Wassers wichtige Aufschlüsse geben.

P. M. Fortsetzung der Untersuchungen.

Die angeführten theoretischen Erwägungen und erhaltenen experimentellen Resultate weisen uns folgenden Weg zur weiteren Untersuchung des Kohlensäuresystems im Meerwasser.

1. Wir haben zunächst die *Umsatzkurven* H_2CO_3—HCO_3' und HCO_3'—CO_3'' für verschiedene Salzgehalte festzustellen, um die Abhängigkeit der apparenten Dissoziationskonstanten bzw. Aktivitätskoeffizienten $p_{K_1'}$ und $p_{K_2'}$ vom Salzgehalt zu bestimmen. Es geschieht derart, dass zuerst mit einem Wasser von etwa 35 ‰ bei 18° ΣCO_2 und die CO_2-Tension für verschiedene gemessene p_H, verteilt auf einen grösseren Bereich als bisher z. B. $p_H = 5$ bis 10, bestimmt werden. Dichtere Messungen sind im Übergangsgebiet vom p_H-Gebiet des Meerwassers zu beiden Seiten hin nötig. Sodann sind ähnliche Messungsreihen, mit Wasser von niedrigem Salzgehalte, etwa 25, 15, 5 ‰ auszuführen.

[1]) Eine ausführliche Diskussion dieser Fragen findet sich in der Monographie von R. Legendre S. 152 u. f.

Bei diesen kann man sich jedoch wahrscheinlich mit einer geringeren Anzahl Versuche begnügen. Wünschenswert ist auch wenigstens eine Messreihe mit künstlichem Meerwasser, welches als Pufferstoff nur *Na*-Karbonat — Bikarbonat enthält, durchzuführen.

2. Desweiteren ist für Wasser, das aus verschiedenen Gegenden stammt, nachzuprüfen, inwiefern die Zahlenwerte der Titrationsalkalinität und die der gebundenen Kohlensäure übereinstimmen in solch einem p_H-Gebiet, wo die gebundene Kohlensäure mit der Bikarbonatkonzentration zusammenfällt, wodurch wir sicherere Auskunft über die eventuelle Einwirkung anderer schwacher Elektrolyte auf das Kohlensäuresystem erhalten. Die Relation Salzgehalt-Alkalinität wäre für verschiedene noch nicht untersuchte Meeresgebiete wie z.B. das Mittelmeer zu untersuchen.

3. Die Einwirkung der Temperatur kann durch ein bzw. zwei kürzere Messreihen bei anderer Temperatur als 18° nachgeprüft werden.

Was die Methodik betrifft, sind wir nunmehr in der günstigen Lage, für alle Bestimmungsarten über zufriedenstellende Methoden zu verfügen, wenngleich noch nicht alle für Meerwasser geprüft sind.

Nachdem wir so das Kohlensäuresystem für verschiedene Temperaturen und Salzgehalte festgestellt haben, können wir es mit besserem Erfolg als bisher in Beziehung zu den übrigen Problemen der Meeresforschung bringen, denn sobald die Zusammengehörigkeit von einem der Faktoren mit irgend einem Vorgange im Meere festgestellt ist, ist sie auch für die übrigen festgestellt. Welchen Faktor man in Beziehung bringt, ist prinzipiell gleichgültig und hängt nur von praktischen Umständen wie der Zugänglichkeit für exakte Messung ab. Zu diesen Problemen gehören die teilweise schon behandelten: wie die Anwendung der Kohlensäurefaktoren zum Studium der hydrographischen Lage und der Wasserumsetzung, Untersuchung des allgemeinen Stoffwechsels im Meere, der speziellen Lebensbedingungen der Organismen im Meere, des Einflusses auf den atmosphärischen CO_2-Gehalt und indirekt damit auf die Lebenstätigkeit zu Lande u. s. w.

Die Kohlensäurefaktoren des Meerwassers II.

Von

Kurt Buch.

Im ersten Teile dieser Arbeit wurde im P. M. zur Fortsetzung der Untersuchungen als nächste Aufgabe die Feststellung von $p_{K_1'}$ und $p_{K_2'}$ für verschiedene Salzgehalte gestellt. Im folgenden wird nun über die Resultate weiterer Untersuchungen berichtet, die die Bestimmung von $p_{K_2'}$ bezwecken. Ausserdem wird eine kurze Besprechung über die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung der verschiedenen Kohlensäurekonstituenten gegeben und schliesslich werden noch die im Teil I gegebenen experimentellen Resultate mit einer nach Drucklegung dieses Teiles erschienenen Arbeit auf demselben Gebiete von Rudolf Kändler verglichen.

Die Bestimmungen von $p_{K'_2}$.

Die Messungen zur Feststellung von $p_{K_2'}$ bestanden in Bestimmungen von p_H, Totalkohlensäure und Alkalinität in einer Anzahl Meerwasserproben für ein zwischen etwa 8,3 und 9,0 liegendes p_H-Gebiet. p_H wurde spektrophotometrisch mit Chresolrot und Boraxpuffer als Bezugslösungen bestimmt, wobei die Salzfehlerkorrekturen von Ramage und Miller benutzt wurden. Die Totalkohlensäure wurde nach Otto Pettersson (35) und die Alkalinität nach den Angaben im Teil I (S. 61) bestimmt. Besonders wurde bei den verschiedenen Operationen auf die Isolation von der Luftkohlensäure geachtet.

Um zunächst eine zur Untersuchung vorliegende Wasserprobe auf ungefähr die gewünschte p_H-Zahl zu bringen, wurde CO_2-freie mit H_2O-Dampf gesättigte Luft längere oder kürzere Zeit durch die Wasserflasche geleitet und ab und zu eine kleine Probe zur approximativen p_H-Bestimmung genommen. Nach Erreichung der gewünschten p_H-Lage wurde zur definitiven p_H-Bestimmung von dem Wasser in einen 100 cm³ Messkolben abgehebert. Die Überführung geschah unter Vermeidung des Zutrittes von Luftkohlensäure sowohl in die Wasserflasche als in den Messkolben. Reichlich ein Kolbenvolumen, welches mit der Luft im Kolben in Berührung gewesen war, wurde durchgelassen. Sodann wurde auf die Marke eingestellt, Indikator abgemessen und die gefärbte Probe unter gleichen Vorsichtsmassregeln in das Spektrophotometerrohr übergeführt. Nach Entnahme der p_H-Probe wurde unter denselben Kautelen eine Pettersson'sche Wasserpipette zur Totalkohlensäurebestimmung gefüllt und analysiert.

Zur Untersuchung gelangten aus dem Ostseebecken und dem Kattegat herstammende Wasserproben, geschöpft im April 1930, mit den Salzgehalten 5,63, 12,52, 21,82‰. Ausserdem wurde zur Ergänzung der älteren Resultate (Teil I, S. 68—69) noch ein künstliches Meerwasser von folgender Zusammensetzung untersucht.

	$NaCl$	= 27,20 gr/L
	KCl	= 0,75 —
	$MgCl_2$	= 3,40 —
	$MgSO_4$	= 3,35 —
Total...	S	= 34,70 gr/L

Um diesem Ausgangswasser eine »Alkalinität« zuzuerteilen, wurde dasselbe für die verschiedenen Versuche mit Gemischen in verschiedenen Proportionen von $NaHCO_3$- und Na_2CO_3-Lösungen versetzt, so dass die totale Alkalinität stets die gleiche nämlich 2,31 mÄqu/L war. Die Soda-Präparate waren Kahlbaums »zur Analyse mit Garantieschein«. Nur das Na_2CO_3 hatte die richtige Zusammensetzung. Das Bikarbonat enthielt zu wenig CO_2. Der Totalkohlensäuregehalt wurde durch Analyse der Ausgangs-Sodalösungen ermittelt und ergab sich für jeden einzelnen Versuch aus der Analysezahl und der Mischungsproportion. Sowohl die Ausgangs-Sodalösungen als das künstliche Meerwasser waren mit CO_2-freiem destillierten Wasser unter möglichster Vermeidung von Luftkohlensäure hergestellt. Durch Zusatz der Soda-Lösungen wurde der totale Salzgehalt der Untersuchungslösungen auf etwa 34,3 ‰ herabgesetzt. Die Messresultate sind in folgender Tabelle 1 zusammengestellt. Bei der Berechnung der verschiedenen

in dieser Tabelle enthaltenen Grössen wurde folgendermassen verfahren. $c_{CO_3''}$ ergibt sich als Differenz $Alk - c_{\Sigma CO_2}$ und $c_{HCO_3'} = c_{\Sigma CO_2} - c_{CO_3''}$. Diese Berechnungsweise setzt voraus, dass $c_{H_2CO_3}$ zu vernachlässigen wäre. Da dieses für die saureren Lösungen indessen nicht zulässig ist, wurde vor dieser Operation eine approximative Berechnung von $c_{H_2CO_3}$ ausgeführt und $c_{\Sigma CO_2}$ durch Abzug dieses Wertes korrigiert. Die Berechnung von $c_{H_2CO_3}$ setzt allerdings wiederum die Kenntnis von $p_{K_1'}$ für verschiedene Salzgehalte voraus. Und diese ist mit einiger Sicherheit nur für 0 ‰ (= 6,514) und 35 ‰ (= 5,91) bekannt. Da es sich indessen nur um eine Korrekturgrösse mit sehr geringem Einfluss auf das zu bestimmende $p_{K_2'}$ handelt, wurde die Annahme gemacht, dass $p_{K_1'}$ ungefähr denselben Verlauf mit dem Salzgehalte aufweist wie $p_{K_2'}$ und demgemäss die Berechnung nach der Gleichung

$$\frac{c_H \cdot c_{HCO_3'}}{K_1'} = c_{H_2CO_3}$$

ausgeführt, wo den verschiedenen untersuchten Wasserproben folgende $p_{K_1'}$- bzw. K_1'-Werte zuerteilt wurden:

S = ...	5.6 ‰	12.5 ‰	21.8 ‰	34.3 ‰
$p_{K_1'}$ = ...	6.2	6.1	5.95	5.91
K_1' = ...	0.63 10^{-6}	0.81 10^{-6}	1.12 10^{-6}	1.23 10^{-6}

Die Prozentzahlen sind auf den analytisch ermittelten Totalkohlensäuregehalt bezogen. $p_{K_2'}$ wurde nach Gl.

$$p_{K_2'} = p_H - \mathrm{Log}\frac{c_{CO_3''}}{c_{HCO_3'}}$$

berechnet.

Fig. 1 zeigt graphisch die Abhängigkeit von $p_{K_2'}$ vom Salzgehalte. Durch Interpolation aus dem Diagramm wurden die in Tabelle 2 zusammengestellten $p_{K_2'}$- bzw. K_2'-Werte für äquidistante Salzgehalte erhalten.

In Fig. 2 sehen wir, wie die Umsatzkurve HCO_3'—CO_3'', berechnet nach demselben Prinzip wie Fig. 4, Teil I mit zunehmendem Salzgehalte von rechts nach links verschoben wird. Die Kunstwasserkurve fällt fast genau mit der Umsatzkurve der älteren Versuche (Teil I, S. 71) zusammen.

Aus den Versuchsreihen Nr. 1, 2 und 3 wurde folgende empirische Gleichung berechnet

$$p_{K_2'} = 10{,}38 - 0{,}45\sqrt[3]{S\,‰}.$$

Diese Kurve ist in Fig. 1 gestrichelt eingezeichnet. Sie stimmt nicht mit dem experimentellen Verlauf für höhere Salzgehalte, was theoretisch auch garnicht erwartet werden darf, gibt aber für 0 ‰ einen Wert des Aktivitätskoeffizienten = 10,38 der mit älteren Bestimmungen von p_{K_2} gut übereinstimmt. Gewöhnlich wird, u. a. von Carl Faurholt, der Wert 10,3 benutzt. Aus Hasting's und Sendroy's für 38° gefundenen Werte 10,22

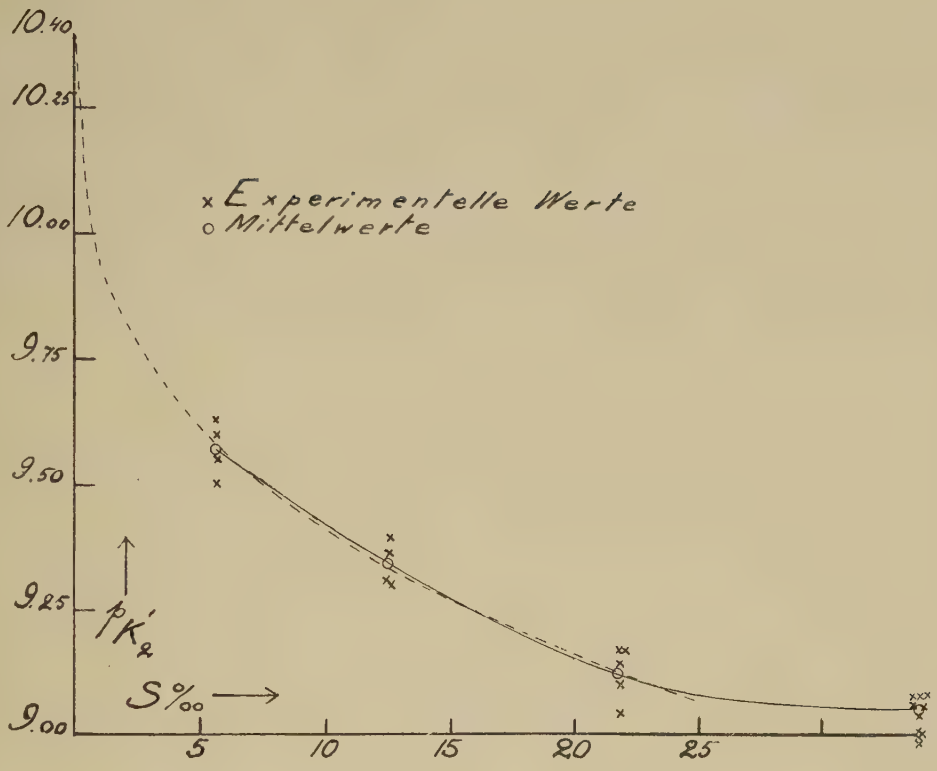

10.40
10.25
10.00
9.75
9.50
9.25
9.00
× Experimentelle Werte
○ Mittelwerte
pK'_2
S‰ →
5
10
15
20
25

Fig. 1.

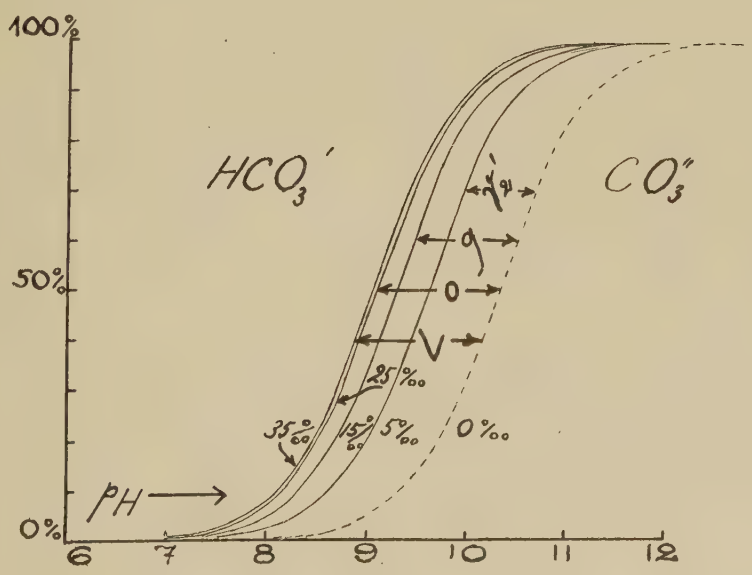

100%
50%
0%
HCO_3'
CO_3''
0
V
25‰
35°
15°
5‰
0‰
pH →
6
7
8
9
10
11
12

Fig. 2.

berechnet sich, unter Anwendung des Temperaturkoeffizienten — 0,011, für 20° der Wert 10,42. Aus dieser Übereinstimmung des mit Hilfe einer empirischen Gleichung gefundenen extrapolierten Wertes mit in ähnlicher Weise extrapolierten Werten anderer Forscher, sei jedoch nicht der Schluss gezogen, dass man die Kurve in Fig. 1 zur Berechnung von $p_{K_2'}$ und damit der verschiedenen Kohlensäurekonstituenten bei niedrigeren Salzgehalten als 5 ‰ benutzen könne. Eine Anzahl noch nicht mitgeteilter diesbezüglicher Versuche liessen nämlich erscheinen, dass die Verhältnisse unter 5 ‰ sich fast diskontinuierlich in ganz anderer Richtung hin ändern. Dieses Gebiet der verdünntesten Lösungen wäre für die Beurteilung z. B. der Verhältnisse im Süsswasser von grösster

Tabelle 1.

Finnischer Meerbusen.

S = 5,63 ‰ Alkalinität = 1,337 m Äqu/L.

Nr.	p_H	$c_{\Sigma CO_2}$ Mol/L	$c_{H_2CO_3}$ Mol/L	p_{CO_2} Atm. $\times 10^{-4}$	$c_{CO_3''}$ Mol/L	$c_{HCO_3'}$ Mol/L	$p_{K_2'}$
			Theoretisch berechnet				
1	8,39	$1{,}300 \cdot 10^{-3}$	$0{,}008 \cdot 10^{-3}$	2,0	$0{,}045 \cdot 10^{-3}$	$1{,}247 \cdot 10^{-3}$	(9,83)
2	8,53	1,248 -	0,005 -	1,0	0,094 -	1,149 -	9,62
3	8,54	1,240 -	0,005 -	1,0	0,102 -	1,133 -	9,59
4	8,88	1,135 -	0,002 -	0,5	0,204 -	0,929 -	9,54
5	8,97	1,088 -	0,001 -	0,02	0,250 -	0,837 -	9,50

Mittel ohne Nr. 1: 9,56

Kattegat.

S = 12,52 ‰ Alkalinität = 1,649 m Äqu/L.

1	8,14	$1{,}587 \cdot 10^{-3}$	$0{,}013 \cdot 10^{-3}$	3,4	$0{,}075 \cdot 10^{-3}$	$1{,}499 \cdot 10^{-3}$	(9,44)
2	8,45	1,505 -	0,006 -	1,5	0,150 -	1,349 -	9,40
3	8,45	1,489 -	0,006 -	1,5	0,166 -	1,317 -	9,35
4	8,72	1,366 -	0,0025 -	0,6	0,285 -	1,079 -	9,30
5	8,84	1,313 -	0,002 -	0,4	0,338 -	0,973 -	9,30

Mittel ohne Nr. 1: 9,34

Kattegat.

S = 21,82 ‰ Alkalinität = 1,925 m Äqu/L.

1	8,01	$1{,}841 \cdot 10^{-3}$	$0{,}015 \cdot 10^{-3}$	4,0	$0{,}109 \cdot 10^{-3}$	$1{,}717 \cdot 10^{-3}$	(9,21)
2	8,18	1,771 -	0,0095 -	2,5	0,163 -	1,599 -	9,17
3	8,35	1,710 -	0,006 -	1,5	0,221 -	1,483 -	9,18
4	8,52	1,566 -	0,003 -	0,8	0,362 -	1,201 -	9,04
5	8,67	1,513 -	0,002 -	0,5	0,414 -	1,097 -	9,09

Mittel ohne Nr. 1: 9,12

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Künstliches Meerwasser.

S = 34,3 ‰ Alkalinität = 2,31 m Äqu/L

Nr.	p_H	$c_{\Sigma CO_2}$ Mol/L	$c_{H_2CO_3}$ Mol/L	p_{CO_2} Atm. $\times 10^{-4}$	$c_{CO_3''}$ Mol/L	$c_{HCO_3'}$ Mol/L	$p_{K_2'}$
			Theoretisch berechnet				
1	7,83	$2{,}24 \cdot 10^{-3}$	$0{,}025 \cdot 10^{-3}$	6.7	$0.09 \cdot 10^{-3}$	$2{,}13 \cdot 10^{-3}$	(9,20)
2	8,04	2,14 -	0,015 -	4,0	0,18 -	1,95 -	9,08
3	8,15	2,09 -	0,010 -	2,7	0,23 -	1,85 -	9,08
4	8,37	1,99 -	0,006 -	1,6	0,33 -	1,65 -	9,07
5	8,38	1,99 -	0,006 -	1,6	0,33 -	1,65 -	9,08
6	8,60	1,83 -	0,003 -	0,8	0,48 -	1,35 -	9,05
7	8,72	1,73 -	0,002 -	0,5	0,58 -	1,15 -	9,01
8	8,88	1,65 -	0,001 -	0,3	0,66 -	0,99 -	9,06
9	8,91	1,65 -	0,001 -	0,3	0,66 -	0,99 -	9,09
10	9,08	1,48 -	0,0004 -	0,1	0,83 -	0,65 -	8.98
11	9,11	1,48 -	0,0004 -	0,1	0,83 -	0,65 -	9,00

Mittel ohne Nr. 1: 9,05

Tabelle 2.

S = ...	5 ‰	10 ‰	15 ‰	20 ‰	25 ‰	30 ‰	35 ‰
$p_{K_2'}$	9,59	9,43	9,27	9,15	9,08	9,06	9,05
$K_2' \cdot 10^6$	0,26	0,37	0,54	0,71	0,83	0,87	0,89

Tabelle 3. Enthaltend Werte von Log $\left(\frac{2K_2'}{c_H} + 1\right)$ berechnet für verschiedene Salzgehalte und p_H.

p_H	$S = 5$ ‰	$S = 10$ ‰	$S = 15$ ‰	$S = 20$ ‰	$S = 25$ ‰	$S = 30$ ‰	$S = 35$ ‰
	$p_{K_2'} = 9{,}59$	$p_{K_2'} = 9{,}42$	$p_{K_2'} = 9{,}27$	$p_{K_2'} = 9{,}15$	$p_{K_2'} = 9{,}08$	$p_{K_2'} = 9{,}06$	$p_{K_2'} = 9{,}05$
7,0	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01
7,2	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
7,4	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02
7,6	0,01	0,01	0,02	0,02	0,03	0,03	0,03
7,8	0,01	0,02	0,03	0,04	0,04	0,05	0,05
8,0	0,02	0,03	0,04	0,06	0,07	0,07	0,07
8,2	0,03	0,05	0,07	0,09	0,10	0,11	0,11
8,4	0,05	0,08	0,10	0,13	0,15	0,16	0,16
8,6	0,08	0,12	0,16	0,19	0,22	0,23	0,23
8,8	0,12	0,17	0,22	0,28	0,31	0,32	0,33
9,0	0,18	0,25	0,32	0,38	0,43	0,44	0,44

Bedeutung, verlangt aber ganz besondere experimentelle Massnahmen. Auch wird die theoretische Behandlung bedeutend komplizierter, weshalb dies ganze Gebiet als ein besonderes Forschungsobjekt für sich zu behandeln ist.

Bei der theoretischen Behandlung des Kohlensäuresystems[1]) wurde hervorgehoben, dass die Konzentration der CO_3''-Ionen im Meerwasser zwar unbedeutend ist, bei der Berechnung der Beziehung von p_H zur CO_2-Tension jedoch nicht vernachlässigt werden darf. Der Einfluss derselben gibt sich in der durch die Gl. 14 (Teil I, S. 58) gegebenen Darstellungsweise durch das Glied Log $\left(\frac{2K_2'}{c_H}+1\right)$ zu erkennen. Dieses Glied ist nunmehr berechenbar.

Tabelle 3 (Seite 79) enthält die Werte desselben bei verschiedenen Salzgehalten und p_H-Werten.

Die Gleichgewichtseinstellung der Kohlensäurekonstituenten.

Die theoretischen Darlegungen im ersten Teil setzen voraus, dass die Kohlensäurekonstituenten sich stets mit einander im Gleichgewicht befinden. Die Berechtigung dieser Voraussetzung ist bisher von allen Forschern stillschweigend hingenommen worden. Vor Kurzem erschien jedoch eine Untersuchung von Thomas G. Thompson, Robert C. Miller, George H. Hitchings und Seldon P. Todd über das Wasser im Puget Sound (Washington U. S. A.), wo die Erreichung einer Gleichgewichtseinstellung bestritten wird, was uns zu einer kurzen Erörterung dieser Frage veranlasst.

Die Ionisation verläuft unmessbar schnell. Eine Zeitreaktion ist hingegen die Verwandlung von CO_2-Molekülen zu HCO_3'-Ionen. Die Reaktion ist mehrfach untersucht, am eingehendsten und in vollkommen klarlegender Weise von Carl Faurholt (15). Dieser Forscher bewies, dass die HCO_3'-Bildung auf zwei Wegen geschehen kann, nämlich nach den Schemata

$$CO_2 + H_2O \rightarrow H_2CO_3 \rightarrow H' + HCO_3'$$

und

$$CO_2 + OH' \rightarrow HCO_3'$$

Erstere Reaktion findet hauptsächlich in saurer, letztere in alkalischer Lösung statt. Die Umwandlungsgeschwindigkeit ist von p_H abhängig. Die Bedingungen zur Erreichung des Gleichgewichts sind am ungünstigsten gerade bei dem p_H des Meerwassers (etwa = 8) wo die beiden Reaktionen am langsamsten verlaufen. Faurholt (16) hat die Geschwindigkeit unter allen einwirkenden Bedingungen gemessen und fand, dass die Umwandlung bei genannten p_H bei 0° in 700 und bei 18° in 80 Sekunden bis zu 90 % vollendet wird. Da die Geschwindigkeit mit der Herannahung an die Gleichgewichtslage abnimmt, um schliesslich unendlich klein zu werden und ausserdem im Meere ja beständig Ursachen vorhanden sind, welche eine Änderung des CO_2-Gehaltes und damit des ganzen Gleichgewichtes bewirken, können wir schliessen, dass rein theoretisch gesehen ein absolutes Gleichgewicht vielleicht nie zustande kommt. Wir brauchen aber nur daran

[1]) Teil I, Seite 53.

zu erinnern, wie z. B. p_H, welches ja als guter Indikator zur Wahrnehmung solcher Veränderungen dienen kann, lange Zeit, Tage, ja Wochen im offenen Meere total unverändert bleiben kann, um einzusehen, dass die Ursachen, welche Veränderungen bewirken, sehr viel langsamer wirken als obige Reaktionen, und dass wir folglich berechtigt sind anzunehmen, dass sich die Kohlensäurekonstituenten jedenfalls in offenen Meeresgebieten in praktisch vollständigem Gleichgewicht mit einander befinden. Ausgeschlossen braucht es ja dabei nicht zu sein, dass in solchen Wassergebieten, wie sie THOMPSON und Mitarbeiter im Puget Sound untersucht haben, wo beständig eine intensive Neumischung gänzlich verschieden zusammengesetzter Wasserarten stattfindet, es vorkommen könnte, dass sich z. B. ein unmittelbar nach Entnahme gefundener p_H-Wert nach einer Zeit etwas ändert, auch bei genauem Innehalten der Bedingungen des ursprünglichen Zustandes. Die Sache liesse sich prüfen durch gleichzeitige Entnahme zweier Proben, von welchen die eine sofort untersucht wird und die andere nach etwa einer Stunde nach Aufbewahrung in einer geräumigen vollständig gefüllten Flasche, die bei der Schöpfstelle im Wasser verankert ist.

Vergleich mit den Untersuchungen von Rudolf Kändler.

Die Arbeit von RUDOLF KÄNDLER besteht in einer experimentellen Untersuchung der gegenseitigen Beziehungen der Kohlensäurefaktoren. Im Gegensatz zu den früheren Arbeiten auf diesem Gebiete (MCCLENDON und Mitarbeiter, BUCH) sucht dieser Forscher »das gesamte verfügbare Bereich der Alkalinität bis 0 herab zu erfassen«. Die theoretische Darstellung lehnt sich am nächsten der älteren von BUCH (5) (vom Jahre 1917) an und weicht daher von der im Teile I angeführten, die sich an die neueren Anschauungen über die elektrolytische Dissoziation starker Elektrolyte lehnt, etwas ab. Das Resultat seiner experimentellen diesbezüglichen Bestimmungen fasst er in folgender Gleichung zusammen

$$p_H = 6{,}10 + 0{,}89 \ \mathrm{Log} \frac{[Alk]}{[CO_2]},$$

wo $[CO_2]$ die in molarer Konzentration angegebene freie Kohlensäure bedeutet. Nach einer geringen Ausgleichung und Einführung der Konzentrationszahlen selbst statt deren Logarithmen gelangt er zur Gleichung

$$[H] = \left(\frac{K_1 \cdot [CO_2]}{[Alk]}\right)^{0.92},$$

welche seine Untersuchungsergebnisse in knappster Darstellung wiedergibt und bis auf den Exponenten 0.92 die Anwendbarkeit der Dissoziationsgleichung der Kohlensäure für die erste Dissoziationsstufe erweist.

Zum Vergleich der Resultate von KÄNDLER mit meinen im Teil I[1]) wiedergege-

[1]) Tabelle 1, Seite 68.

benen, sei eine schon vor einem Jahre mit den Analysezahlen des Wassers von 27 ‰ ausgeführte empirische Berechnung der Relation p_H—CO_2-Tension nach der Methode der kleinsten Quadrate angeführt. Graphisch erwies sich die Beziehung linear bis p_H etwa = 8. Bei höherem p_H folgte eine schwache Krümmung, die der Anwesenheit der CO_3''-Ionen zuzuschreiben ist (vgl. Teil I, Fig. 2). Unter Ignorierung dieses Umstandes ergab die Berechnung die Gleichung

$$p_H = 7{,}512 - 0{,}902 \text{ Log } p_{CO_2},$$

wo die Kohlensäuretension p_{CO_2} im mm/Hg ausgedrückt ist. In molare Konzentrationen umgerechnet ergibt sich zunächst

$$p_H = 3{,}633 - 0{,}902 \text{ Log } [CO_2].$$

Wir können nun in die Form von KÄNDLER umrechnen, indem wir die Konstante 3,633 unter Einführung des Zahlenwertes der Alkalinität = $2{,}12 . 10^{-3}$ in zwei Glieder aufteilen. Wir bekommen dann eine neue Konstante, die befriedigend mit der von KÄNDLER übereinstimmt:

$$p_H = 6{,}04 + 0{,}90 \text{ Log} \frac{[Alk]}{[CO_2]} \qquad \text{BUCH}$$

$$p_H = 6{,}10 + 0{,}89 \text{ Log} \frac{[Alk]}{[CO_2]} \qquad \text{KÄNDLER}$$

Gleichen wir noch in derselben Weise wie KÄNDLER aus, so erhalten wir

$$[H^{\cdot}] = \left(\frac{K_1 [CO_2]}{[Alk]}\right)^{0{,}91} \qquad \text{BUCH}$$

$$[H^{\cdot}] = \left(\frac{K_1 [CO_2]}{[Alk]}\right)^{0{,}92} \qquad \text{KÄNDLER}$$

Die Abweichung des Exponentwertes 0,91 (bzw. 0,92) von 1 ist ein empirischer Ausdruck für die Einwirkung der neutralen Salze, besagt also dasselbe wie in der Darstellungsweise Teil I die Differenz der Dissoziationsexponenten für unendliche Verdünnung und der aus dem experimentellen Material errechneten: $p_K - p_{K_1'} = 6{,}51 - 5{,}91 = 0{,}60 = \gamma_1$. Da aus dem Exponenten von KÄNDLER kein direkter theoretischer Sinn herausgelesen werden kann, so halte ich die hier befolgte Darstellung für zweckmässiger.

Gänzlich unabhängig von der Behandlungsweise des Zahlenmaterials findet man jedenfalls, dass die Resultate beider Forscher sich wenigstens für ozeanisches Wasser in vorzüglicher Weise ergänzen und die Zuverlässigkeit der an verschiedenen Orten und zu verschiedenen Zeiten ausgeführten Untersuchungen gewährleisten.

Summary.

Part I.

Based in part on material previously published and in part on experimental data given here, the present work is intended to give a short resumé of what is known about the mutual relations of the carbonic acid factors in the sea, *i.e.* all the quantities dependent on and varying with the carbonic acid content of sea-water.

Mention is first made of the results attained through the systematic experimental researches previously carried out by McClendon, C. C. Gault and S. Mulholland, and also by K. Buch, and next of J. T. Saunders' attempts to present an equation (p. 56) based on the knowledge of the dissociation conditions of carbonic acid. The question of the presence of other weak electrolytes, previously dealt with by Hendersson and Cohn, and by Laurence Irving, is also discussed. A more detailed treatment of this question will be found further on in Section 3 b.

Section 2 gives a theoretical treatment of the equilibrium between the different kinds of molecules and ions formed by carbonic acid, based on the conception that the strong electrolytes are completely dissociated in ions, but that, owing to the inter-ionic forces, only a portion of these ions take part in the reactions.

The relation between the active part and the total concentration is the activity coefficient. An equation (14 p. 58) is deduced, which for a given water sample of known p_H and known alkali reserve allows the calculation of the carbon dioxide pressure p_{CO_2} and the concentrations of all the kinds of carbonic acid molecules and ions present therein. This equation involves the knowledge of certain "constants", *viz.*, the apparent dissociation constants of carbonic acid, K_1' and K_2', (or their negative logarithms; the dissociation exponents $p_{K_1'}$ and $p_{K_2'}$) as well as the absorption coefficient of carbon dioxide (determined by Chr. Bohr). The apparent constants are equal to the actual constants, K_1 and K_2, valid for infinite dilution, divided by the activity coefficients γ_1 and γ_2 respectively $\left(K_1' = \frac{K_1}{\gamma_1}\right)$ (cfr. also the equ. 7a page 55). As K_1 is known, whereas K_1' varies with the salt content, the immediate problem appears to be the determination of K_1' and γ for varying salinity. The term 3 of the said equation refers to the CO_3''-ions, which cannot be ignored, as supposed by Saunders. The table on p. 59 renders it possible to calculate this term for 35 ‰ water, as we know the $p_{K_2'}$ for this salinity.

Fig. 4 (p. 71) shows a graphic presentation of the system of equilibrium. The curves I and II indicate the connection valid for infinite dilution between p_H and the concentrations, expressed in percentage of the total carbonic acid content, of those kinds of ions or molecules which are indicated in the spaces between the curves. I A and II A show the corresponding curves for sea-water of 34.5 ‰ (and 27.4 ‰), which have been calculated by using the values for the dissociation exponents derived from the experimental series given in Section 5, *viz.* $p_{K_1'} = 5.91$ and $p_{K_2'} = 9.1$. The effect of salinity is seen in the parallel displacing of the curves from right to left with increasing salt content. The magnitude of this displacement gives the value of log. γ.

Section 3 deals with the essential points of the methodics. As regards p_H the opinion is put forward that at any rate for the present an indicator-procedure seems

to be the most suitable, while stress is laid on the necessity of observing both the salt- and the temperature-error, the theory of which has been dealt with by Buch (9, 10, 11).

In the section relating to alkali-reserve, comparisons are made between titration values obtained with phenolphthalein and with methyl-red. The latter indicator gives theoretically correct values, provided the water does not contain other weak, non-volatile electrolytes. Through hydrolysis the latter, when present would impart to the water either an acid or an alkaline reaction, and in that case titration should be carried out by the aid of an indicator, changing colour at that p_H, which would result from such hydrolysis. A contribution to the clearing up of the question is given by comparing the alkali reserve with the carbonic acid in combination, in a solution of so high an acidity, that the CO_3-ions are practically absent. In Section 5 the carbonic acid in combination has been determined as difference: Total CO_2-amount (analytically determined) less free dissolved CO_2 (calculated from the CO_2-pressure); it was found that under these circumstances the carbonic acid in combination was almost identically the same as the alkali reserve. This proves that the alkali reserve was correctly determined, whence it follows that other weak, non-volatile electrolytes apparently do not occur in sea water in titrimetric quantities. The somewhat differing results arrived at by Laurence Irving may in part be attributed to the effect of the neutral salts.

Section 4 shows that the effect of temperature consists in a change in the values of $p_{K_1'}$ and $p_{K_2'}$, graphically manifesting itself (fig. 4) by a parallel displacement of the curves from right to left, on a rising temperature in the case of $p_{K_1'}$ with 0.008, and of $p_{K_2'}$ with 0.011 p_H-units per degree.

Section 5 and Table 1 give experimental series — undertaken with two water samples of 34.5 ‰ from the North Sea and 27.4 ‰ from the Skagerrak — consisting of determinations of p_H, CO_2-pressure and total carbonic acid content. From these $p_{K_1'}$ has been calculated as = 5.91 and $p_{K_2'}$ = 9.1. It is a remarkable fact that the same values were obtained for both samples. With these constants the changes in the concentrations of the different kinds of ions or molecules ($c_{H_2CO_3}$, $c_{HCO_3'}$, $c_{CO_3''}$) (fig. 3) as well as the percentage composition (fig. 4) with changing p_H have been theoretically calculated On comparing the results arrived at with those of McClendon the agreement proves satisfactory (fig. 2). Saunders' theoretic curve for the same salinity proves to agree only as regards the more acid p_H-range.

Section 6 treats of the buffer effect of sea-water. A curve showing the special buffer capacity of sea-water (defined by Michaelis) against carbonic acid has been drawn (fig. 3). The curve shows that the resistance to forces striving to alter p_H, increases with the forces themselves.

The power of sea-water to regulate the CO_2-content of the atmosphere is expressed by the "capacity for absorption", given by the ratio of the CO_2-amount taken up from or given off to the atmosphere, to the corresponding change in the CO_2-pressure or free carbonic acid. A quantitative explanation of the relation of this factor to other carbonic acid factors can be obtained only when the mutual relations of the latter have been established.

Section 7. Memorandum for future research.

The theoretic treatment of the experimental results gives the following guide for future research concerning the carbonic acid factors. 1) The transformation curves H_2CO_3-HCO_3' and HCO_3'-CO_3'' (fig. 4), which fix the values of p_{K_1} and γ_1 as well as p_{K_2} and γ_2 respectively should be determined for a number of different salinities. This should be done in the following manner: for a water sample of about 35 ‰ at 18° C. the total carbonic acid and the CO_2-pressure at different p_H-values, distributed over a range of p_H from 5 to 10, is first determined. Similar series, though possibly with a smaller number of determinations, should be carried out with about 25 ‰, 15 ‰ and 5 ‰ water. A series with artificial water, containing only carbonic acid and its Na-salt as buffer material, is also desirable. 2) In the case of water from different regions the titrated alkali reserve and the carbonic acid in combination should be compared in an acid p_H-range, thereby controlling the eventual effect of other non-volatile electrolytes possibly present. The relation salinity — alkalireserve should be tested for seas not yet investigated, *e.g.* the Mediterranean. 3) The temperature effect should be further tested with a couple of experimental series of the kind described above, at a temperature other than 18° C.

Part II.

In a memorandum relating to future research (part I), the principal problem suggested is the determination of $p_{K_1'}$ and $p_{K_2'}$. As an introduction in this direction the results of an investigation which has in view the determination of $p_{K_2'}$ for varying salinity are given in the following, besides which, a work by Thomas G. Thompson, Robert C. Miller, George H. Hitchings and Seldon P. Todd, concerning the rate at which the different carbonic acid constituents attain a state of equilibrium is discussed. Finally, a comparison is made between the experimental results arrived at in Part I, and those obtained by an investigation by Rudolf Kändler, which appeared after the publication of the firstmentioned results.

$p_{K_2'}$ was determined by the carrying out of simultaneous determinations of p_H, total carbonic acid and alkali reserve of a number of water samples, with p_H varying between about 8.3 and 9. Experiments were made with the following samples: one sample of sea-water from the Gulf of Finland (5.63 ‰) and two from the Cattegat (12.52 and 21.82 ‰), as well as one sample of artificial sea-water, the composition of which will be found on p. 75. The latter was given an alkali reserve and carbonic acid content by an admixture of $NaHCO_3$ and Na_2CO_3 in varying proportions, so that the Na-content remained constant. The method of calculating is shown on p. 76. A correction is necessary for the presence of H_2CO_3, which postulates approximate knowledge of $p_{K_1'}$. The collocation on p. 76 shows the values of $p_{K_1'}$, which have been used for this purpose. The results of the determinations have been put together in Table 1. The connection between $p_{K_2'}$ and S ‰ appears from Table 2 and Fig. 1. An equation for this relation has been calculated, but is, however, not valid above about 23 ‰. With regard to $S = 0$ ‰ a value for $p_{K_2'}$ has been obtained which agrees very well with the results arrived at by other investigators. The hopes entertained that on these grounds use could

be made of the equation for the calculation of $p_{K_2'}$ for $S < 5\,‰$ have, however, not proved to be warranted. Still unpublished experiments with samples of lower salinity have given deviating results, which call for a special, theoretical as well as experimental investigation. Fig. 2 indicates the displacement from right to left of the transformation curve HCO_3'—CO_3'' with increasing salinity, calculated according to the same principles as Fig. 4, Part I. The artificial water curve coincides exactly with the transformation curve for natural water of corresponding salinity (Part I, p. 71).

A knowledge of $p_{K_2'}$ is necessary to enable the CO_3''-concentration to be considered in calculating the relation p_H—CO_2-tension, which in equ. 14 (Part I) has been done by making use of the term Log $\left(\frac{2K_2'}{c_H} + 1\right)$. The value of this term for varying salinity will be found in Table 3.

As regards the question of the rate at which the state of equilibrium is attained, readers are referred to an investigation by Carl Faurholt, according to which the time-reactions occurring are as follows:—

$$CO_2 + H_2O \rightarrow H_2CO_3\ (\rightarrow H' + HCO_3') \qquad \text{in acid solution}$$

and

$$CO_2 + OH' \rightarrow HCO_3' \qquad \text{in alkaline solution.}$$

The rate is dependent on p_H. When $p_H = 8$, a transformation to 90 % at 18° occupies about 80 seconds, at 0° about 700 seconds. Knowing the great constancy of sea-water, *e.g.* as regards p_H, and the exceeding smallness of the changes per unit of time observed, one can draw the conclusion that in open sea areas a state of practically speaking complete equilibrium prevails between the different constituents.

Rudolf Kändler's work consists of an experimental investigation of the relation between the different carbonic acid factors. The main result is summed up in two equations, reproduced on p. 81, the latter of these equations being a simplification of the first one. No difficulty was experienced in comparing the results arrived at by Kändler with those in Part I, as the figures for water at 27 ‰ were dealt with in an almost similar way a year ago. A recalculation resulted in the equations on p. 82, which show a satisfactory agreement. No allowance has been made for CO_3''-ions. The deviation (0.91 and 0.92) of the exponent from unit is an empiric expression of the effect of the neutral salts, which, however, in this form does not allow of a theoretic interpretation. For these reasons the mode of presentation in Part I must be regarded as better adapted to the purpose.

Literaturverzeichnis.

1. Biilmann, Einar. Kinhydroners brintning. Festskrift udg. af Københavns Universitet. København 1920. (Ausgedehnte Literatur über die Chinhydronmethode findet sich u. a. auch in Clarks Lehrbuch (12) S. 417.
2. Bjerrum, Niels und Gjaldbaek, J. K. Undersøgelser over de faktorer, som bestemmer jordbundens reaktion. Den kongelige veterinær- og landbohøjskoles aarsskrift 1919 S. 73. Siehe auch Warburg (31) S. 167.

3. Bjerrum, N. Die elektrischen Kräfte zwischen den Ionen und ihre Wirkungen. Ergebnisse d. exakten Naturwissensch. Bd. 5, S. 125, 1926. Siehe auch Literaturhinweise in Clarks Lehrbuch (12) S. 593.
4. Bohr, Chr. Definition und Methode zur Bestimmung der Invasions- und Evasionskoefficienten bei der Auflösung von Gasen in Flüssigkeiten. Ann. d. Physik u. Chemie. Neue Folge Bd. 68, 1899, S. 500.
5. Buch, K. Über die Alkalinität, Wasserstoffionenkonzentration, Kohlensäure und Kohlensäuretension im Wasser der Finnland umgebenden Meere. Finnländische hydrographisch-biologische Untersuchungen Nr. 14. Helsingfors 1917.
6. — Die Löslichkeit des Kohlendioxyds im Wasser bei niedrigen Konzentrationen. Societas Scient. Fennica Comment. Phys. Math. II. 16, S. 2. 1924.
7 — Om koldioxidens löslighet i vatten. III Nordiska Kemistmötets förhandlingar. Helsingfors 1926. S. 184—192.
8. — Über die p_H-Bestimmung des Wassers nach der Chinhydronmethode, Societas Scientiarum Fennica, Comment. Phys. Math. T. IV. No. 21. 1928.
9. — Die p_H-Bestimmung des Meerwassers etc., Merentutkimuslaitoksen julkaisu, Havsforskningsinstitutets skrift No. 53. Helsingfors 1928.
10. — Über den Einfluss der Temperatur auf die p_H-Bestimmung des Meerwassers, Merentutkimuslaitoksen julkaisu, Havsforskningsinstitutets skrift No. 61. Helsingfors 1929.
11. — On the determination of p_H in sea-water at different temperatures. Journ. du Conseil. Internat. pour l'Exploration de la Mer. Vol. IV. No. 3, p. 265—280. 1929.
12. Clark, Mansfield W. The determination of Hydrogen Ions. 3 edit. Baltimore 1928.
13. Debye, P. und Hückel, E. Zur Theorie der Elektrolyte I. Physikalische Zeitschr. Bd. 24, S. 185. 1923. Siehe auch Clarks Lehrb. (12) S. 489.
14. Faurholt, C. Studier over Kuldioxyd og Kulsyre etc. Dissert. Kopenhagen 1924. S. 56.
15. — Ibid. S. 59.
16. — Ibid. S. 61.
17. Fox, Chas J. J. On the coefficients of absorption of the atmospheric gases in distilled water and sea-water P. II carbonic acid. Conseil Perman. Internat. pour l'Exploration de la Mer. Publications de Circonstance No. 44. 1909.
18. Gillespie, L. J. Colorimetric determ. of hydrogen ion. concentr. without buffer mixtures etc. Soil Science Bd. 9, S. 115. 1920. Ref. in Clarks Lehrb. (12) S. 168.
19. Hastings, A. Baird and Sendroy, Julius. The effect of variation in ionic strength on the apparent first and second dissociation constants of carbonic acid. The Journ. Biol. Chem. Vol. LXV No. 2, p. 445—455. 1925.
20. Henderson, L. J. and Cohn, E. J. The equilibrium between acids and bases in sea-water. Proc. Nat. Acad. Sci., p. 618. 1916. Ref. von L. Irving (19) S. 775.
21. Irving, Laurence. The carbonic acid-carbonate equilibrium and other weak acids in sea water. Journ. Biol. Chem. Vol. LXIII, No. 3, p. 766—778. 1925.
22. Kändler, Rudolf. Untersuchungen über die Beziehungen zwischen Wasserstoffionen-Konzentration, freier Kohlensäure und Alkalinität im Meerwasser. Internat. Revue der ges. Hydrobiol. u. Hydrographie. Bd. 24. Heft 3/4. 1930.
23. Kendall, J. The specific conductivity of pure water in equilibr. with atmosph. carbon. dioxid. Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 38. S. 1480. 1916. Ref. von Warburg (35) S. 236.
24. Kolthoff, I. M. Der Gebrauch von Farben-Indikatoren. 2 Aufl. Berlin 1923. S. 24—29.
25 Kreps, E. M. Über das gegenseitige Verhältnis von CO_2 und p_H im Meerwasser bei verschiedenem Salzgehalt. Internationale Revue der ges. Hydrobiol. u. Hydrographie Bd. XV, S. 240—257. 1926.
26. Krogh, August. On the Tension of Carbonic acid in natural waters and especially in the sea. Meddelelser om Grønland. Vol. XXVI, S. 342. 1904.
27. Krogh, A. und Rehberg, P. Brandt CO_2-Bestimmung in der atmosphärischen Luft durch Mikrotitration. Biochemische Zeitschr. Bd. 205. S. 265. 1929.

28. Legendre, R. La concentration en ions hydrogène de l'eau de mer. Les problèmes biologiques. Collection de Monographies. Paris 1925.
29. McClendon, J. F., Gault, C. C., and Mulholland, S. The hydrogen-ion concentration, CO_2-tension and CO_2-content of sea-water. Papers from the department of marine biology of the Carnegie Institution of Washington. Vol. XI, p. 21—69. 1917.
30. Michaelis, L. Die Wasserstoffionenkonzentration T. I. 2 Aufl. Berlin 1922. S. 110.
31. — Ibid. S. 91—93.
32. — Ibid. S. 113.
33. Palitzsch, S. Über die Anwendung von Borax und Borsäurelösungen bei der kolorimetrischen Messung der Wasserstoffionenkonzentration des Meerwassers. Biochem. Zeitschr. Bd. 70, S. 333, 1915. Auch Ref. in Clarks Lehrb. (12) S. 213.
34. Pettersson, Otto. Luftanalyse nach einem neuen Prinzip. Zeitschr. Anal. Ch. Bd. 25, S. 467. 1886. — Sondén, K. Zur hygienischen Luftanalyse Zeitschr. Anal. Ch. Bd. 26, S. 592 (1887). — Pettersson, O. und Palmqvist, A. Ein tragbarer Apparat zur Bestimmung des Kohlensäuregehaltes der Luft. Berichte d. Deutsch. Chem. Ges. 1887. II. S. 2126.
35. Pettersson, O. und Ekman, G. Grunddragen af Skageracks och Kattegats hydrografi K. Sv. Vetensk. Akad. Handl. Bd. 24. No. 11. S. 19. 1891.
36. Ramage, W. D. and Miller, R. C. The salt error of Cresol red. Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 47. S. 1230. 1925. Ref. in Clarks Lehrb. (12) S. 182.
37. Saunders, J. T. The hydrogen-ion concentration of natural waters I. The relation of p_H to the presure of carbon dioxide. The British Journ. of experim. biology. Vol. IV, No. 1, p. 45—72.
38. Schloesing, Th. Sur la dissolution du carbonate de chaux par l'acide carbonique. Compt. rend. *74* I 1553 (1872).
Sur la constance de la proportion d'acide carbonique dans l'air. Compt. rend. *90* I 1410 (1880).
Eine ausführliche Beschreibung seiner Versuche und Entwickelung seiner Ideen findet sich auch in Encyclopédie chimique, Paris 1885, Tom X.
39. Schulz, Br. Einiges über die Kohlensäurefaktoren in der Nord- und Ostsee. Festskrift tillägnad Professor Otto Pettersson. Helsingfors 1923. S. 68—89.
40. Sörensen, S. P. L. und Palitzsch, S. Über den Salzfehler bei der colorimetrischen Messung der Wasserstoffionenkonzentration des Meerwassers. Biochem. Zeitschr. Bd. 51 S. 307. 1913. Ref. in Clarks Lehrb. (12) S. 180.
41. Thompson, Thomas G., Miller, Robert C., Hitchings, George H. and Todd, Seldon P. Studies of the Sea Water near the Puget Sound Biological Station during the Summer of 1927. Publ. Puget Sound Biol. Station. Vol. 7. pp. 65—99. Washington 1929.
42. Vernadsky, W. La matière vivante et la chimie de la mer. 1 p. Rev. gen. Sc. XXXV. S. 5. 1924. Ref. von L. Irving (21) S. 775.
43. Warburg, E. J. Carbonic acid compounds and hydrogen Ion activities in blood and salt solutions. The biochem. Journ. Vol. XVI. p. 153—340. 1922. S. 244.
44. — Ibid. S. 236.
45. Wattenberg, Hermann. Über die Bestimmung der Alkalinität des Meerwassers. Ann. d. Hydrographie u. Maritimen Meteorologie. Jahrg. 58. Heft VIII. S. 277. 1930.

2. Beiträge zur Kenntnis über die Beziehungen zwischen Wasserstoffionen-Konzentration, freier Kohlensäure und Alkalinität im Meerwasser.

Von

Dr. **R. Kändler,** Helgoland—Hamburg.

Die Kohlensäure-Tension wurde mit dem Kroghschen Apparat bestimmt; mittels einer besonders angefertigten Gasbürette konnten Drucke bis zu 300×10^{-4} Atm. gemessen werden. Die Alkalinität wurde in der Hitze mit Salzsäure und Bromkresolpurpur als Indikator titriert. Bei der colorimetrischen Bestimmung der H'-Konzentration dienten ebenfalls Sulfophthaleine als Indikatoren. Die Untersuchungen wurden im Laboratorium der Biologischen Anstalt Helgoland an Seewasser von rd. 30 $^0/_{00}$ Salzgehalt und einer Alkalinität von rd. 2,4 mÄqu./l ausgeführt. Ausgangspunkt der Arbeit waren die Vorgänge bei der Erhöhung der H'-Konzentration durch Zusatz geringer Mengen Schwefelsäure.

Fügt man dem Meerwasser steigende Mengen einer stark dissoziierten Säure bzw. einer Lauge zu, so verändert sich der Wasserstoff-Exponent in der Weise, dass die graphische Darstellung eine Titrationskurve ergibt, welche als die einer Kohlensäurelösung in Meerwasser aufzufassen ist. Die erhaltene Kurve gleicht jedoch nicht völlig der Titrationskurve der Kohlensäure; die pH-Zahlen beider Äquivalenzpunkte liegen um fast 1,2 Einheiten zu tief.

Der Säurezusatz verursacht zugleich eine Konzentrationssteigerung der freien Kohlensäure. Diese ist anfangs ganz gering, da der grösste Teil der von der Mineralsäure verdrängten Kohlensäure sich an das einfache Carbonat anlagert, so dass die Bicarbonat-Konzentration wächst. Bei weiteren Zugaben gleicher Säuremengen beobachtet man eine immer grössere Zunahme der freien Kohlensäure. Etwa vom Bicarbonat-Punkte ab — dem Punkte, an dem die Alkalinität numerisch gleich der Gesamt-Kohlensäure ist — steigt der Gehalt an freier Kohlensäure proportional der zugefügten Säuremenge, und zwar um nahezu äquivalente Beträge, bis bei völliger Neutralisierung der Alkalinität die gesamte Kohlensäure nur noch als gelöstes Gas vorhanden ist.

Bei atmosphärischer Kohlensäure-Tension nimmt die H'-Konzentration mit Abnahme der Alkalinität zu; die Abhängigkeit zwischen den Logarithmen beider Grössen ist linearer Art. War die Alkalinität statt durch Zusatz von Säure durch Verdünnung

mit destilliertem Wasser herabgesetzt worden, so ergab sich bei gleicher Alkalinität für das salzärmere Wasser ein grösserer pH als für das salzreichere.

Wird die H'-Konzentration durch Einleiten von Kohlensäure erhöht, so bedarf es fortlaufend einer immer grösseren Konzentrationssteigerung der freien Kohlensäure, um die gleiche Verminderung des Wasserstoff-Exponenten zu erzielen. Bei konstanter Alkalinität besteht zwischen dem Wasserstoff-Exponenten und dem Logarithmus der Konzentration der freien Kohlensäure ebenfalls eine lineare Beziehung.

Auf Grund der Versuchsergebnisse wurde eine graphische Darstellung entworfen, welche die Beziehungen zwischen den untersuchten drei Grössen für Konzentrationen der Alkalinität und freien Kohlensäure von 0 bis 0,0026 mMol/l bei einem Salzgehalt von 30 ‰ und einer Temperatur von 17° C. veranschaulicht. In einem System, dessen Koordinaten die Konzentrationen der Alkalinität und freien Kohlensäure tragen, kommen alle Punkte gleicher pH-Zahl auf je eine Gerade zu liegen, die das System im Nullpunkt schneidet.

Es wurde der Versuch unternommen, eine Gleichung zwischen H'-Konzentration, Alkalinität und freier Kohlensäure abzuleiten. Die gefundene Gleichung lautet in vereinfachter Form

$$[H^{\cdot}] = \left(\frac{K_1 \cdot [CO_2]}{[Alk.]}\right)^{0,92},$$

ist also bis auf den Exponenten 0,92 identisch mit der theoretischen Gleichung für eine Na-Bicarbonatlösung.

Eine ausführliche Darstellung der Untersuchungsergebnisse ist im 24. Bd. der »Internationalen Revue der gesamten Hydrobiologie und Hydrographie« (S. 177—244) gegeben.

3. Die Alkalinität des Oberflächenwassers der Nordsee und des Nordatlantik.

Von

B. Schulz, Hamburg.

Résumée.

Als Beziehung zwischen Alkalinität und Salzgehalt ozeanischen Wassers folgte aus den Untersuchungen von A. Hamberg

$$A = 0.0685 \cdot S \text{ mäqu/L.}$$

W. Brennecke fand aus 18 Oberflächenproben, die im Atlantik zwischen 33° N.-Br. und 37° S.-Br. entnommen wurden, einen niedrigeren Wert der Konstanten und zwar

$$A = 0.0678 \cdot S \text{ mäqu/L.}^{1})$$

Aus insgesamt 28 zwischen New York und Hamburg 1924—25 entnommenen Wasserproben ergab sich bei Salzgehalten grösser als 35 $^{0}/_{00}$

$$A = 0.0660 \cdot S \text{ mäqu/L.}$$

und aus 38 Proben zwischen Hamburg und Mittelamerika 1925

$$A = 0.0664 \cdot S \text{ mäqu/L.}$$

Als Mittel dieser 1924 und 1925 gesammelten Wasserproben folgt für $S > 35$ $^{0}/_{00}$:

$$A = 0.0662 \cdot S \text{ mäqu/L.}^{2})$$

Die praktisch gleiche Beziehung wurde 1926 auch für das Wasser des Barentsmeeres festgestellt, nämlich:

$$A = 0.0663 \cdot S \text{ mäqu/L.}^{3})$$

---

[1]) Vergl. Annalen der Hydrographie und maritimen Meteorologie Bd. XLIX, 1921 S. 278 ff.

[2]) Vergl. Annalen der Hydrographie u. s. w. Bd. LVIII, 1930, S. 162 ff.

[3]) Vergl. Berichte der Deutschen wissenschaftl. Kommission für Meeresforschung N. F. Bd. III. S. 217. Berlin 1927.

Das im Bereiche des Labradorstromes angetroffene Wasser mit Salzgehalten zwischen 30 und 34 ‰ besass erheblich höhere Alkalinitäten, für dieses wurde die Beziehung

$$A = 0.0681 \cdot S \text{ mäqu/L}$$ als gültig gefunden.[1])

Diese ist ähnlich der für das Nordseewasser mit Salzgehalten über 34.5 ‰ festgestellten, die lautet:

$$A = 0.0679 \cdot S \text{ mäqu/L.}$$[2])

Für Gebiete, in denen die Beziehung zwischen Salzgehalt und Alkalinität bekannt ist, erübrigt sich also die Bestimmung der letzteren, da sich die Alkalinität aus dem Salzgehalt errechnen lässt[3]).

[1]) Vergl. Annalen der Hydrographie u. s. w. Bd. LVIII, 1930, S. 162 ff.

[2]) Vergl. Aus dem Archiv der Deutschen Seewarte XL, Nr. 2. Hamburg 1922, S. 10, sowie Aus dem Archiv der Deutschen Seewarte XLI, Nr. 1. Hamburg 1923, S. 40 ff.

[3]) Vergl. Annalen der Hydrographie u. s. w. XLIX, 1921, S. 292.

D.

Determination des Composés Azotés dans l'Eau de Mer[1]).

Par

J. Giral et **O. Gomez Ibanez.**

Institut espagnol d'Océanographie. Madrid.

D'accord avec les fondements et considérations établis dans le rapport qu'un de nous avait présentés à la réunion du Conseil Permanent International pour l'Exploration de la Mer (J. Giral: Quelques observations aux thèmes: Méthodes pour l'étude des phosphates et des matières azotées dans l'eau de mer. — Publiés dans le Volume LIII des Rapports et Procès-Verbaux des réunions du dit Conseil), nous avons commencé l'étude et la determination des azotes ammoniacaux, nitreux et nitriques, en profitant des échantillons d'eau de mer, pris pendant la croisière (faite par accord international) par le canonier E. Dato pendant les mois Août-Septembre de 1928, au long des méridiennes 6°, 7° et 8°.

Méthodes générales choisies.

Jusqu'à présent, les méthodes de choix pour les diverses déterminations, sont les colorimètres. Par leur sensibilité, sont très indiqués pour les dosages des minimes quantités des composés azotés existant dans l'eau de mer; par leur simplicité, sont particulièrement recommandables pour le travail à bord; par leur exactitude sont les plus convenables. Aussi, par cette méthode, l'erreur pour une même couleur, est proportionnelle à la quantité de substance à doser et, pourtant, elles sont avantageuses précisément pour le dosage des constituants à faible teneur.

L'application des méthodes colorimétriques est fondée sur la comparaison des teintes des couleurs des dissolutions types et des échantillons d'eau de mer ajoutées des divers réactifs. — Il faut se placer toujours dans les mêmes conditions (température, salinité, réactifs purs absolument dépourvus (exentes) du corps à doser, couleur de la lumière employée etc.) dans le type et dans l'échantillon; il faut constater si les lois de Beer et de Lambert, sont accomplies dans les deux liquides; et il faut aussi parer à la possibilité des dispersions ioniques des solutions parce qu'elles peuvent produire des ions incolores à partir des molécules colorées ou vice-versa. — Si on tient compte de toutes

[1]) Travail présenté à la Commission Hydrographique en Mai 1930.

ces précautions, l'emploi des colorimètres du type de celui de Duboscq, est tout à fait utile et pratique parce qu'on peut aussi profiter avec cet appareil des rayons lumineux colorés les plus sensibles à l'œil (par fixation de verres de teintes complémentaires à celles de liquide examiné sous la tablette qui supporte les godets).

Température.

On est aussi d'accord au sujet de la température à laquelle on doit faire les déterminations. Toujours à froid, à la température de Laboratoire, c'est à dire, entre 10° C et 20° C. De cette façon on peut éviter l'altération, par la chaleur, de la matière colorante formée et (dans le cas du dosage de l'azote ammoniacal) on évite que l'action des alcalis puisse dégager de l'azote (à l'état d'ammoniaque) des corps autres que les sels ammoniacaux (urées, amines, certains amino-acides etc.).

Concentration.

Tous les investigateurs procèdent avec des échantillons d'eau telles qu'elles sont, sans concentration préalable qui amènerait des pertes considérables d'ammoniaque ou qui a le risque de fixer de l'azote atmosphérique.

Filtration.

On est aussi d'accord, de ne pas filtrer de l'eau à analyser, soit ou non ajoutée d'avance de divers réactifs antiseptiques, parceque le papier à filtrer retient toujours des petites quantités d'acides nitreux, nitriques et d'autres corps fixés d'avance, par adsorption, sur le papier.

Antiseptiques.

Il est préférable de procéder avec des échantillons captés tout récemment mais l'emploi du chlorure mercurique, comme antiseptique pour tuer le plankton, permet de faire l'analyse quelques jours après la prise des échantillons. — L'addition de ce sel dans la proportion de 1 $^0/_{00}$ ne gène pas les déterminations ultérieures; c'est ce que nous faisons d'habitude.

Production des Substances Colorants.

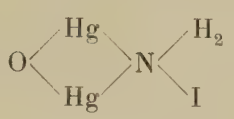
Il faut tacher à la production d'une matière colorante d'un très grand pouvoir, et très fixe (inaltérable par les facteurs externes de la réaction, tels que la temperature, salinité etc.). — Il est à recommander que la nature chimique de telle substance soit bien connue et tout à fait définie.

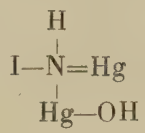
Pour l'azote ammoniacal, l'emploi du réactif Nessler est accepté à l'unanimité bien qu'il y ait des substances non ammoniacales qui peuvent produire des colorations avec ce réactif. — La composition de ceci c'est HgI_4K_2 et la réaction, en milieu alcalin, avec de l'ammoniaque, est:

$$2(HgI_4)K_2 + 3KOH + NH_4OH = NH_2 — OHg — Hg — I + 3H_2O + 7IK.$$

La couleur produite est du corps Hg_2ONH_2I si bien on discute sa constitution entre ces trois formules:

$NH_2—O—Hg—Hg—I$





Ce composé est soluble dans l'eau (au grandes dilutions avec lesquelles on procède d'habitude) et donne une teinte jaune-orangée.

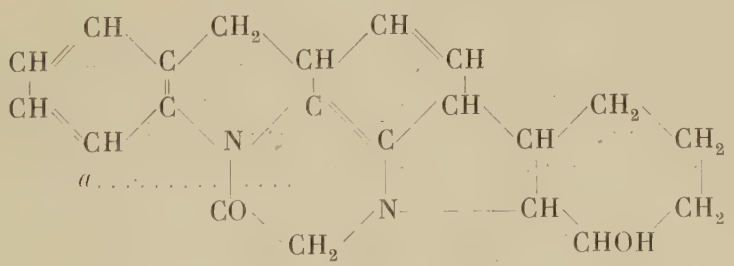
Pour l'azote nitreux, la méthode de choix suivie par tous les chimistes-océanographes, c'est celle de Griess fondée sur la production du Brun Bismarck, et améliorée par Ylosvay avec l'emploi de l'acide sulfoanylique et de la α-naphtylamine, en présence de l'acide acetique; s'il y a des nitrites on produit une coloration rouge laquelle est nette précisément avec des quantités très minimes de ces composés. La série des réactions qui ont lieu, est la suivante: D'abord, l'acide nitreux réactionne avec le sulfoanylique de cette façon:

$$SO_3H—C_6H_4—NH_2 + O = NOH — H_2O + SO_3H—C_6H_4—N = N—OH.$$

L'acide diazobencénesulfonique formé actue, après, avec de l'α-naphthylamine pour produire la matière colorante rouge, qui est l'acide α-naphtylamineazobencénesulfonique:

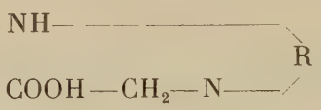
$$SO_3H—C_6H_4—N = N—OH + C_{10}H_7—NH_2 - H_2O + SO_3H—C_6H_4—N = N—C_{10}H_6—NH_2.$$

Cette matière colorante est très estable à la lumière et à la salinité. Pour l'azote nitrique, on a choisi pour tous, la méthode à la strychnine réduite de Denigès, modifiée par Harvey. On n'a pas encore fixé la constitution de ce alcaloide, mais les dernières investigations semblent pouvoir accorder cette formule de constitution:



où il faut faire remarquer les deux noyaux de la quinoléine et du carbazol. — Par réduction ($Zn + ClH$) il y a rupture de la chaine dans l'endroit signalé par la ligne pointillée a, et formation des groupes NH et CH_2OH typiques de la tetrahydrostrychnine produit, et de son anhydride:

ces deux corps produisent avec un oxydant (NO_3H p. e.) une matière colorante rouge de constitution encore inconnue, mais qui sera très probablement l'acide correspondant:



On doit signaler que cette coloration rouge est produite en présence d'acide sulfurique en excès, et qu'elle est produite aussi par les nitrites et par les sels ferriques.

Réactifs Employés.

Pour la détermination de l'azote ammoniacal, le réactif Nessler (A) est préparé par dissolution de 6 grs de Cl_2Hg en 50 cc d'eau distillée à 75° C, addition de 7,4 grs de IK dissoute en 50 cc d'eau, décantation du liquide du précipité, lavage de ce-ci trois fois avec 20 cc d'eau chaque fois et addition de 5 grs de IK et de 20 grs de NaOH dissoute dans 100 cc d'eau, toujours distillée.

Pour la précipitation des sels alcalino-terreux on emploie une dissolution (B) de 25 grs de NaOH et 25 grs CO_3Na_2 anhydre, en 300 cc d'eau. La solution type de $ClNH_4$ est obtenue à partir d'une autre qui contient 3,141 grs de ce sel (= 0,82 grs de N ammoniacal) dans 1.000 cc de liquide: 50 cc de cette solution sont dilués avec de l'eau pure jusqu'à 1.000 cc. — Un cc de cette nouvelle solution (C) contient 0,041 milligrammes d'azote ammoniacal.

Pour le dosage de l'azote nitreux les réactifs sont: (D) 1 gr d'acide sulfoanylique est dissous dans 14,1 grs d'acide acétique glacial et 14,1 grs d'eau distillée; on ajoute de l'eau jusquà obtenir 285 cc de liquide. (E) 0,2 grs de α-naphtylamine sont dissous dans 14,7 grs d'acide acétique glacial et chaud, et 29,4 cc d'eau distillée; on ajoute de l'eau jusqu'à obtenir 325 cc de liquide.

Les liquides types sont faits avec du NO_2K pur; ils contiennent: (F) 0,01 milligramme de N nitreux par 1.000 cc et (G) 0,005 milligrammes par 1.000 cc de liquide.

Pour l'azote nitrique on emploie (H) 0,5 grs de sulfate de strychnine dissous en 25 cc d'eau avec 2 cc de ClH pure; on chauffe à b. M. pendant 3 heures avec 2 grs de zinc amalgamé; après avoir séparé ce métal, on ajoute 300 cc de SO_4H_2 fumant et absolument pur.

La solution type contient 0,001872 grs de NO_3K pur pour 1.000 cc de liquide et, pourtant, chaque cc contient 0,00026 milligrammes de N. nitrique.

Technique opératoire.

Pour l'azote ammoniacal. — 10 cc d'eau de mer (conservée avec Cl_2Hg) sont mélangés avec 90 cc d'eau distillée, 2 cc de solution (B); on agite et on laisse en repos

pendant 24 heures; on prend 51 cc du liquide surnageant (equivalent à 5 cc de l'eau de mer) et on ajoute 1 cc de réactif (A). — La comparaison colorimétrique est faite à l'appareil Duboscq avec une solution faite de 49 cc d'eau distillée, 1 cc de solution (B) 1 cc de réactif (A) et 1 cc de solution type (C).

Pour l'azote nitreux. — On place dans trois verres: 100 cc des solutions (F), (G), et de l'eau de mer; on ajoute à chacune 2 cc de Réactif (D) et 2 cc de Réactif (F); on attend 24 heures et on observe au colorimètre.

Pour l'azote nitrique. — Pour chaque détermination on prend deux grands tubes à essai où l'on met 10 cc de la même eau de mer, dans chacun; on ajoute à l'un de ces tubes 1 cc de la solution type (I) et fait l'observation des deux au colorimètre; la quantité K d'azote nitrique (exprimée en milligrammes par mètre cube d'eau) est donnée par la formule: $K = \frac{260\,e'}{11\,e + 10\,e'}$, dans laquelle e est la hauteur lue au colorimètre dans le tube auquel on a ajouté le cc de la solution type, et e' est le correspondant de de l'autre tube.

Résultats Acquis.

Sont signalés dans les tableaux suivants:

L'azote nitreux et l'azote nitrique sont exprimés en mgrs par mètre cube; l'autre par litre.

Stations	Op. num.	Prof.	Temp.	N. amm.	N. nitreux	N. nitrique
I. 43°40′ N. 6° W. Gr.	1	surface	19°65	2,3	2,4	6
	2	10 m.	19°21	2,0	4,1	53
	3	25 m.	17°41	1,5	3,6	18
	4	50 m.	14°69	2,5	5,4	18
IV. 44°10′ N. 6° W. Gr.	19	surface	20°10	2,9	3,3	97
	20	10 m.	19°86	2,3	2,3	27
	21	25 m.	19°84	1,8	1,2	20
	22	50 m.	18°39	2,3	3,1	15
	23	100 m.	12°15	2,7	2,6	91
	24	150 m.	12°19	2,2	1,5	23
	25	200 m.	11°95	2,0	1,9	60
	26	300 m.	11°78	2,0	1,8	60
	27	500 m.	11°41	2,2	1,6	133
VI. 44°30′ N. 6° W. Gr.	37	surface	20°	3,1	1,7	7
	38	10 m.	20°04	3,3	3,7	10
	39	25 m.	20°02	3,1	1,2	10
	40	50 m.	16°21	3,1	1,0	11
	41	100 m.	12°09	3,1	1,8	37
	42	150 m.	11°89	2,7	0,7	53
	43	200 m.	11°80	2,7	0,8	67
	44	300 m.	11°51	2,7	0,4	100
	45	500 m.	10°95	2,2	1,2	100

Stations	Op. num.	Prof.	Temp.	N. amm.	N. nitreux	N. nitrique
VII. 43°50′ N. 8° W. Gr.	46	surface	18°20	2,5	0,5	25
	47	10	19°39	3,1	1,1	6
	48	25	19°20	2,2	1,3	3
	49	50	18°91	3,1	0,6	143
XII. 45° N. 8° W. Gr.....	82	surface	19°60	3,1	1,4	7
	83	10	19°25	2,3	1,1	4
	84	25	16°01	2,3	3,8	4
	85	50	13°09	2,7	3,1	25
	86	100	12°19	2,0	3,2	94
	87	150	11°89	2,9	3,6	73
	88	200	11°80	3,1	2,5	104
	89	300	11°35	1,8	2,6	152
	90	500	10°69	2,7	1,5	234
XIII. 45°30′ N. 8° W. Gr.	91	surface	19°50	2,3	1,5	11
	92	10	19°49	1,3	1,4	8
	93	25	19°51	1,3	1,1	8
	94	50	17°51	1,6	1,2	6
	95	100	12°35	1,6	2,2	81
	96	150	12°55	1,3	1,0	130
	97	200	11°80	2,0	1,3	59
	98	300	11°49	1,8	1,6	150
	99	500	11°09	2,0	2,6	..
XIV. 45° N. 9° W. Gr.....	100	surface	19°20	2,1	2,7	4
	101	10 m.	19°30	2,3	1,3	4
	102	25 m.	19°31	2,5	3,4	6
	103	50 m.	15°90	2,4	2,5	42
	104	100 m.	12°09	2,5	6,2	38
	105	150 m.	12°09	3,0	2,8	50
	106	200 m.	11°90	2,2	2,9	213
	107	300 m.	11°79	..	1,3	333
	108	500 m.	11°10	..	1,4	..
XXII. 43°20′ N. 9° W. Gr.	167	surface	17°6	..	1,5	9
	168	10 m.	17°29	..	1,4	6
	169	25 m.	16°89	..	4,6	53
	170	50 m.	14°41	..	4,8	10
XXIII. 43° N. 9°21′50″ W. Gr. ...	171	surface	16°60	..	5,6	8
	172	10 m.	16°40	..	1,5	8
	173	25	16°49	..	5,7	10
	174	50	15°71	..	3,4	18
XXVII. 43° N. 10°16′50″ W. Gr. ..	201	surface	20°	..	10,0	6
	202	10	19°95	..	20,0	9
	203	25	19°85	..	2,3	..
	204	50	15°06	..	10,7	167
	206	150	12°79	..	2,5	22
	207	200	14°51	..	1,6	81

Conclusions.

1) Les chiffres les plus hauts trouvés pour l'azote nitrique correspondent aux couches d'eau les plus profondes. — Cette conclusion est d'accord avec les investigations de Harvey, lesquelles sont bien connues.
2) Les minimes quantités trouvées pour l'azote nitreux, suivent une variation tout à fait contraire à celle de l'azote nitrique; c'est à dire, qu'elle diminue avec la profondeur.
3) Pour l'azote ammoniacal, la quantité semble indépendente de la profondeur, et elle reste assez constante.
4) On ne trouve pas de relations entre les quantités de ces trois azotes et la distance à la terre des stations où sont captées les échantillons.
5) Il faut signaler que tous les échantillons ont été pris vers la fin de l'été où le phytoplankton a consommé déjà presque tout l'azote nitrique et où commence la production des nitrates à partir des sels d'ammoniaque, par les bactéries nitrifiantes.